

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie civil

RECYCLAGE MÉCANIQUE DE COMPOSITES POLYESTER ET FIBRES DE VERRE COMME CHARGE
DE REMPLACEMENT DANS UNE MATRICE POLYESTER VIERGE

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie civil

Laura HORTH-LEPAGE

Jury : Mathieu ROBERT (directeur)
Saïd ELKOUN
Patrice COUSIN

Le 18 janvier 2019

le jury a accepté le mémoire de Madame Laura Horth-Lepage dans sa version finale

Membres du jury

Professeur Mathieu Robert
Directeur de recherche
Département de génie civile.

Professeur Saïd Elkoun
Président-rapporteur et membre interne
Département de génie mécanique

Patrice Cousin
Professionnel de recherche niveau III et membre interne
Département de génie civil

Résumé

Ce projet vise à développer une méthode de recyclage *in situ* simple et économique pour les rebuts de production d'Excellence Composites, une manufacture québécoise de composites thermodurcissables avec fibres de verre. De bons résultats ont été obtenus lors d'une recherche précédente avec une autre manufacture locale, René Composites, utilisant les mêmes matériaux et le même procédé de fabrication. Toutefois, le broyeur utilisé avait nécessité 1 heure et demie d'opération, ce qui n'est pas viable à l'échelle industrielle.

Les rebuts d'Excellence ont été broyés dans un instrument prototype construit par l'entreprise qui ramasse et dispose actuellement de ces déchets. La composition et la granulométrie des poudres ont ensuite été analysées, de même que la viscosité de nouveaux mélanges contenant du recyclat à divers taux. Enfin, les propriétés mécaniques d'une matrice de polyester vierge contenant du recyclat à divers taux ainsi qu'à des temps de mélange différents ont été analysées. Il apparaît que le contenu en fibres est plus élevé dans les classes granulométriques les plus fines que celles entre 106 et 600 μm . La viscosité des mélanges augmente avec le contenu en recyclat, mais sans que cela ne pose de problème de production, même avec un contenu de 20 %. En traction et en flexion, c'est le mélange contenant 20 % de recyclat mélangé durant 20 minutes qui a donné les meilleurs résultats après le polyester pur. En conclusion, il apparaît que les paramètres de broyage sont à améliorer pour augmenter la proportion de recyclat utilisable. Celle-ci est actuellement trop basse pour garantir la viabilité économique de l'opération.

Mots-clés : composite, recyclage mécanique, thermodurcissable, fibres de verre, charge, boucle fermée

Remerciements

Merci à Excellence Composites, que les valeurs écologistes démarquent dans le domaine des manufactures. C'est pour vous que ce projet a été réalisé.

Merci à Mathieu Robert, sans qui ce projet de maîtrise n'aurait pas eu lieu. Merci également à Patrice Cousin pour tous ses conseils techniques.

Merci au PARI-CNRC pour l'aide financière octroyée au projet.

Merci à tous ceux qui m'ont supporté, aidé et guidé, je n'y serais pas arrivée sans vous!

Oscar Bellemare

Éloïse Horth-Lepage

Brigitte Lepage

Charles-André Horth

Benoît Goyette

Jérémie Duval

Antoine Leblond

François Lemoine

Audrey Hamel-Thibault

Jérémie Astruc

Sarah Lespérance

...et plusieurs autres !

Table des matières

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION.....	1-1
CHAPITRE 2 – REVUE DE LITTÉRATURE.....	2-1
2.1 Législations	2-2
2.2 Technologies de recyclage.....	2-3
2.3 Recyclage chimique	2-6
2.4 Recyclage thermique	2-6
2.5 Recyclage mécanique	2-8
2.5.1 Broyage et séparation granulométrique	2-8
2.5.2 Applications - généralités	2-10
2.5.3 Applications - Portion fine	2-11
2.5.4 Applications – Portion fibreuse	2-13
2.5.5 Applications – Autres.....	2-16
2.5.6 Réalisations industrielles	2-17
2.6 Études internes - UdeS	2-18
CHAPITRE 3 - OBJECTIF ET ORIGINALITÉ.....	3-1
CHAPITRE 4 - ARTICLE	4-1
CHAPITRE 5 - CONCLUSION	5-1

Liste des figures

Figure 2.1 TRL des technologies de valorisation des composites thermodurcissables	2-4
Figure 2.2 Schéma des processus de recyclage des composites thermodurcissables.....	2-5
Figure 2.3 Hiérarchie 3RV-E des procédés de valorisation des déchets de composites thermodurcissables	2-7
Figure 2.4 Pyrolyse de pales éoliennes	2-8

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Taux de remplacement de la charge de Pertuisel 2014	2-20
Tableau 2.2 Résultats des tests mécaniques de Pertuisel 2014.....	2-20

Liste des acronymes

3RV-E	Réduire, réutiliser, recycler, valoriser, enfouir
BMC	Prémix
CFRC	Composite de fibres de carbone
DMC	Prémix en pâte
GFRC	Composite de fibres de verre
ÉT	Écart-type
PARI-CNRC	Programme d'aide à la recherche industrielle du Conseil national de recherches Canada
PP	Polypropylène
RTM	Processus de moulage par transfert de résine
SEM	Microscopie électronique à balayage
SMS	Préimprégnés en feuilles
TRL	Niveau de maturité technologique (<i>technology readiness level</i>)
UdeS	Université de Sherbrooke
vol. %	Pourcentage en volume
wt. %	Pourcentage en poids

Liste des symboles

mm	millimètre
μm	micromètre

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION

Excellence Composites, une manufacture de pièces composites située à Princeville au Centre-du-Québec, a fait appel à Professeur Mathieu Robert de l'Université de Sherbrooke (UdeS) pour chercher une façon de recycler ses rebuts de production polymérisés *in situ*. En effet, le recours à une compagnie externe pour transporter et enfouir ces déchets lui a coûté près de 40 000 \$ en 2015. Un partenariat a été établi sur la base d'une subvention du Programme d'aide à la recherche industrielle et c'est une étudiante à la maîtrise à temps plein qui a eu la charge du dossier.

Au Canada, la province de Québec comptait 442 établissements du secteur des industries du plastique et des composites en 2015, ce qui représente 28 % du total national. [PlastiCompétences, 2005] En 2012, les livraisons comptaient pour 5,4 milliards \$ CA, contre 10,7 milliards \$ CA en Ontario. [Vallée de la plasturgie, 2017] Environ 75 % des manufactures y emploient moins de 50 personnes, dont le total s'élevait à 7000 en 2005. [PlastiCompétences, 2005] Excellence Composites est légèrement plus grande que la moyenne avec 60 employés. Ils y fabriquent des pièces non structurales, principalement par un processus de moulage par transfert de résine (light RTM) utilisant des mats de fibre de verre doubles. Certaines pièces, comme des piscines, sont fabriquées en laminage manuel. La matrice est une résine polyester et la charge, du carbonate de calcium, est incorporée à 20 % de volume (vol. %) maximum. La quantité de rebuts de production totalise environ 120 000 kilogrammes par année et peut être recueillie sans contamination dans l'usine. L'entreprise désire implanter une technique de valorisation qui lui permette de baisser les frais de disposition. Toutefois, elle a peu de ressources à investir, que cela soit en temps, en argent ou en espace plancher. De même, considérant que l'approche choisie de recyclage *in situ* implique d'incorporer du recyclat dans les nouvelles pièces produites, la qualité de ces dernières ne doit pas en souffrir. La solution doit donc être simple, économique et permettre un contrôle-qualité efficace.

Cette recherche prend place dans un contexte où la production mondiale de composites fibreux est en hausse, et où les législations visant à gérer les rebuts de production ainsi que les produits en fin de vie émergent. La voie actuelle la plus empruntée est l'enfouissement, suivie de la valorisation énergétique par incinération. Or, lesdites législations visent le développement de solutions de recyclage. Bien que certaines réussites isolées aient été répertoriées, l'état actuel des recherches ne permet pas l'implantation de solutions globales. Cela est dû à la nature hétérogène des composites, qui posent de nombreux problèmes techniques.

Dans le cas d'Excellence Composites, c'est le recyclage *in situ* qui démontre le meilleur potentiel. En effet, les deux autres options disponibles ne sont pas viables. La première aurait consisté à vendre les déchets à une cimenterie, qui aurait pu les brûler et en tirer des fibres pouvant être incorporées dans de nouvelles matrices cimentaires. Toutefois, cela implique un apport constant et considérable afin de garantir la constance de leurs recettes cimentaires. Or, Excellence Composites ne possède pas le volume requis pour alimenter une cimenterie. La seconde option aurait été de vendre les déchets transformés (ex. broyés) à quiconque aurait pu en faire usage. Malheureusement, l'absence de critères qualité pour ce type de recyclat induit peu de confiance chez les acheteurs potentiels et mine les arguments de vente. De plus, la compagnie qui ramasse et dispose actuellement de leurs déchets, Gaudreau Environnement, se montre intéressée à développer un processus de broyage des rebuts polymérisés pour en faire une poudre. Cette dernière serait ensuite retournée chez Excellence pour compléter le processus de recyclage. Gaudreau possède un prototype de broyeur fabriqué à partir de pièces extraites de camions et de convoyeurs industriels désuets. C'est ce broyeur qui sera utilisé durant la recherche, dans l'optique où cela délesterait Excellence de l'étape du broyage, en plus de ne pas monopoliser d'espace plancher.

L'objectif du projet est donc d'analyser la possibilité d'un recyclage mécanique *in situ* des rebuts de production d'Excellence Composites, où les poudres seraient réinjectées dans les chaînes de production RTM en tant que remplacement de la charge de remplissage. Les

démarches incluent le broyage, la séparation et la caractérisation des poudres, leur incorporation dans une matrice vierge ainsi que l'analyse des variations des propriétés mécaniques des différents mélanges. La recherche est menée par Laura Horth-Lepage, étudiante à la maîtrise en génie civil, sous la supervision de Professeur Mathieu Robert. Excellence Composites et Gaudreau agissent en tant que partenaires.

Le rapport est divisé en cinq chapitres. L'introduction précède la revue de littérature, qui elle mène aux justifications de l'originalité de l'approche ainsi que de l'objectif poursuivi. L'article scientifique rédigé à l'intention du *Journal of Material Cycles and Waste Management* apparaît au chapitre quatre, suivi de la conclusion.

CHAPITRE 2 – REVUE DE LITTÉRATURE

Globalement parlant, les applications pour les matériaux composites sont en croissance. Leurs caractéristiques spécifiques telles qu'une faible masse, grande force et peu de besoins d'entretien les rendent attrayants pour un large éventail de domaines, tels que les transports et l'aérospatial. [Pickering, 2006] [Job, 2014] [Oliveux et al., 2015] [Larsen, 2009] [Bd, 2004] [Rybicka et al., 2016] Les propriétés physiques des composites dépendent largement de leur structure chimique ainsi que du ratio des différentes composantes, soit la matrice, le renfort, la charge et les additifs. Ces facteurs sont ajustés en fonction de l'usage prévu pour les pièces. [Goodship, 2010] Les composites renforcés en verre (GFRCs) représentent 98 % du volume de la production européenne de composites. [Shuaib et Mativenga, 2016a]

Les véhicules, notamment, contiennent de plus en plus de morceaux composites, car leur utilisation permet de baisser le poids de l'engin. Les préimprégnés en feuilles (SMS) et les prémixs (BMC), qui appartiennent à la famille des thermdurcissables, sont spécialement prisées pour la mise en forme de larges pièces dans le domaine des transports. [McKechnie et Wegman, 2007] Ils permettent également d'atteindre une finition de classe A, nécessaire pour les panneaux extérieurs et impossible à manufacturer avec des résines thermoplastiques. [Palmer et al., 2009 b]

Les développements récents dans le domaine de l'énergie éolienne contribuent également à l'augmentation de production de composites. En effet, elles sont principalement composées de renforts en fibres longues (verre ou carbone) ainsi que d'une matrice polymère plastique thermdurcissable (polyester, époxy ou ester vinylique). [Larsen, 2009] Leur nombre et leur taille sont en croissance ; la politique européenne sur l'énergie et le climat vise un taux d'approvisionnement énergétique renouvelable de 20 % pour 2020. De ce fait, entre 2010 et 2014, la capacité énergétique des éoliennes en Europe a bondi de 84,3 à 128,8 Gigawatts. De plus, les pales, qui mesuraient 18 mètres en 1990, ont atteint 85 mètres en 2015. [Beauson et al., 2016] Or, cette hausse crée de nouveaux enjeux environnementaux. Tout d'abord, elle

augmente la pression sur la ressource non renouvelable déjà très sollicitée qu'est le pétrole pour la fabrication des résines. Ensuite, en l'absence de processus de recyclage technologiquement viable, une masse de produits en fin de vie appelée à croître n'est pas valorisée. [Pickering, 2006] [Oliveux et al., 2015] Le sujet a été discuté au *Composites Europe* de 2008 par le professeur Henning Albers de l'institut für Umwelt und Biotechnik, qui a prédit que d'ici 2034, 225 000 tonnes de pales atteindraient leur fin de vie annuellement. L'expertise dans le domaine de l'énergie éolienne étant émergente et toujours en développement, peu de projets ont été menés sur les possibilités de recyclage, et aucune législation spécifique n'existe au sujet de la gestion des items en fin de vie. [Larsen, 2009]

Enfin, une investigation menée entre 2009 et 2012 via le projet EUROCOMP au sein de 12 pays européens de l'Ouest a révélé que c'est le secteur batelier qui génère le plus grand volume de GFRC. Les rebuts de construction des bateaux ainsi que les pièces GFRCs fin de vie totalisent 10 kilotonnes par année. [Plastic Omnium, 2013]

2.1 Législations

Actuellement, les rebuts composites sont surtout envoyés à l'enfouissement ou à l'incinération. [Yang et al., 2012] [Larsen, 2009] [Oliveux et al., 2015] Les composites polyesters en fin de vie ainsi que leurs résidus de production sont les composites qui sont le plus souvent enfouis, et de loin. [Silva et al., 2011] Quant à l'incinération, elle permet une certaine valorisation énergétique, bien que jusqu'à 60 % de la masse originelle demeure sous forme de cendres après la combustion. Tout dépendamment de la composition de départ, ces dernières peuvent constituer un polluant, ou endommager les filtres des cheminées (c'est notamment le cas des fibres de verre de très petite granulométrie). [Larsen, 2009] Afin de mieux valoriser ces matières, de nouvelles législations européennes concernant la gestion des composites en fin de vie ont été mises en place. La plus connue est l'*European End-of-life Directive*, qui a imposé un taux de recyclage ou de réemploi de 85 % des véhicules en fin de vie construits à partir de 2015. Un maximum de 10 % peut être « recyclé » via la valorisation énergétique, alors que seuls 5 % peuvent être enfouis. [Pickering, 2006] [Yang et al., 2012] Ces objectifs ne

peuvent pas être atteints uniquement en recyclant le métal, qui compte pour environ 76 % du poids moyen d'une voiture avec espaces passagers. Le plastique, qui compte pour 9 à 12 % du poids, doit être considéré. [Goodship, 2010] La *Directive for waste electric and electronic equipment* requière également un haut taux de recyclage [Yang et al., 2012], et l'*European Union's Waste Framework Directive* dépeint les sites d'enfouissement comme la voie la moins préférable pour les déchets. [Oliveux et al., 2015] De plus, la *Directive on Landfill of Waste* européenne limite le volume de matériau organique enfoui, ce qui a engendré l'exclusion des composites des sites d'enfouissement de plusieurs pays [Pickering, 2006] tels que l'Allemagne. En effet, les GFRCs y ont été bannis des sites d'enfouissement en 2005 en raison de leur teneur organique supérieure à 30 % [Bd, 2004] [Larsen, 2009]. En réponse à ces directives, neuf fournisseurs européens ont fondé l'*European Composites Recycling Company* en 2003, dont la vocation est d'endosser la responsabilité de recycler les produits en fin de vie de ses membres. [Bd, 2004] Finalement, l'*European Composites Industry Association* a mis de l'avant l'idée un concept de recyclage des composites européens qui offrirait une certification « verte » aux manufacturiers qui peuvent garantir que leurs produits sont recyclés en concordance avec la législation en place. Les compagnies impliquées contribueraient à un fonds qui financerait les activités de recyclage. L'initiative est toujours en développement. [Pickering, 2006]

Il est donc clair que les besoins pour des systèmes de recyclage fonctionnels à grande échelle se font sentir, et qu'ils iront en grandissant.

2.2 Technologies de recyclage

Le *Technology readiness level* (TRL) respectif des différentes méthodes de valorisation des composites thermodurcissables ont été évalués par Rybicka et al. en 2016 et apparaissent à la Figure 2.1. Entre la réutilisation, le recyclage et la valorisation, seules des méthodes de recyclage ont atteint un niveau de développement suffisamment élevé pour représenter un quelconque intérêt au niveau commercial.

C'est la nature hétérogène des composites, de même que la structure moléculaire des matrices thermodurcissables réticulées, qui posent des défis techniques. [Shuaib et Mativenga, 2016a]

Contrairement aux thermoplastiques, les chaînes polymères des plastiques thermodurcissables ne peuvent se remettre en mouvement sous l'effet de la chaleur ou de la pression. Le matériau ne peut donc pas être remoulé. Les matrices les plus souvent rencontrées sur le marché sont les résines phénolique, époxy, polyester, polyuréthane ainsi que formaldéhyde. [Goodship, 2010]

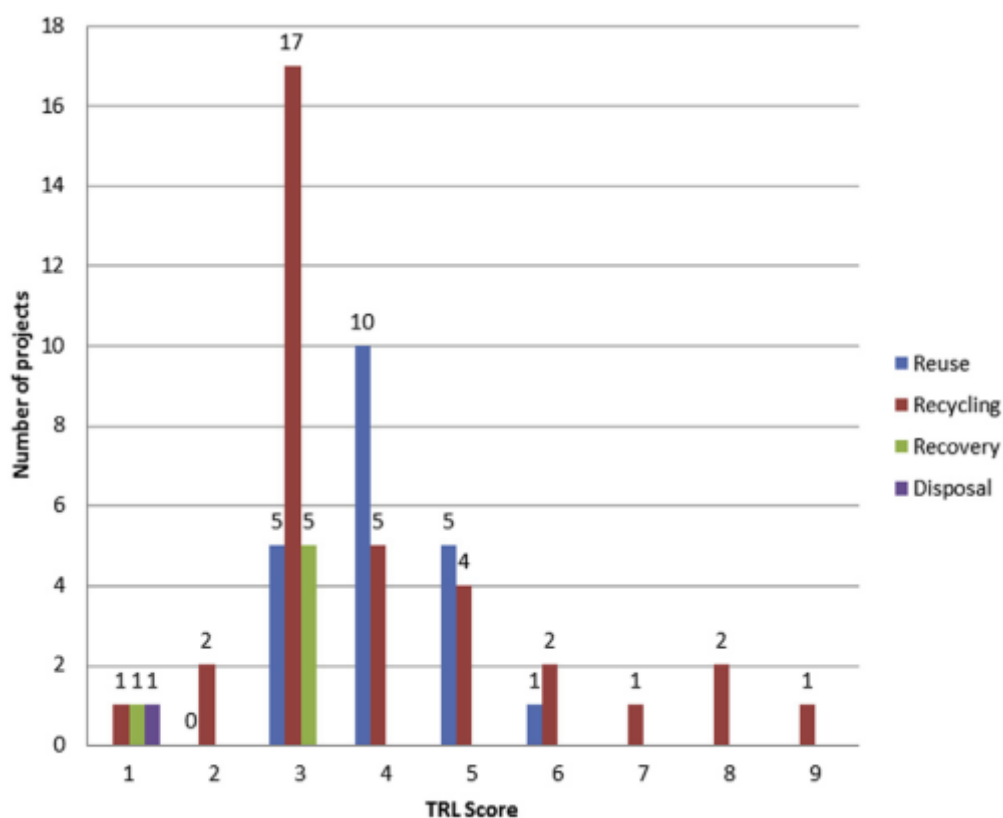


Figure 2.1 TRL des technologies de valorisation des composites thermodurcissables [Rybicka et al., 2016]

Le niveau de recherche actuelle a permis de développer des technologies de recyclage des composites thermodurcissables pouvant être réparties dans trois catégories : chimique, thermique et mécanique. Cette section couvre les trois, mais porte davantage d'emphasis sur

les technologies mécaniques, car le projet de ce mémoire se situe dans cette catégorie. La Figure 2.2 ci-dessous schématise les technologies disponibles.

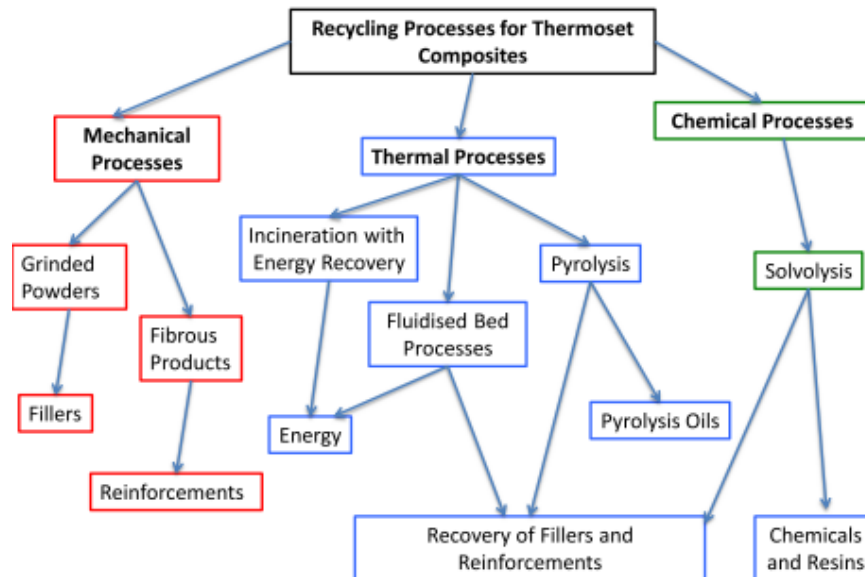


Figure 2.2 Schéma des processus de recyclage des composites thermodurcissables [Skrifvars, 2014]

Les technologies les plus développées sont le broyage mécanique pour les GFRCS ainsi que la pyrolyse pour les composites de fibres de carbone (CFRCs). Elles demeurent toutefois non-rentables au niveau commercial, bien que la pyrolyse des CFRCs thermodurcissables ait eu plus de succès que le broyage des GFRCS. La sélection du mode de recyclage repose grandement sur le type de matériel à récupérer ainsi que l'application prévue pour le recyclat. [Rybicka et al., 2016] La majorité des études ont été menées sur les CFRCs, car la valeur des fibres de carbone est typiquement dix fois supérieure à celles en verre. [Oliveux et al., 2015] Toutefois, ce type de composite ne représente que 1,5 % de la production mondiale, la très large majorité étant des GFRCS. [Gutiérrez et Bono, 2013] En effet, le verre confère des propriétés thermiques et de renforcement intéressantes à faible coût. Le grade « E », basé sur une composition alumine-lime-borosilicate, est le plus commun. Les fibres typiques ont un diamètre allant de 10 à 20 micromètres (μm). Toutefois, leur longueur peut varier de quelques microns à quelques mètres et dépend de la matrice utilisée ainsi que de l'application souhaitée. La surface des fibres est préparée avec une couche de liaison chimique ou un agent d'ensimage

pour les protéger ou améliorer leur adhésion avec le polymère. Elles ont toutefois un module inférieur à celui des fibres de carbone et adhèrent mal aux résines lorsqu'elles ne sont pas traitées. [Goodship, 2010]

2.3 Recyclage chimique

Aussi appelé solvolyse, le recyclage chimique des composites thermodurcissables consiste à dissoudre la portion organique afin d'en récupérer les monomères [Oliveux et al., 2015] et de libérer les fibres de leur gangue polymérique. [Skrifvars, 2014] L'opération requière l'usage de solvants et/ou de catalyseurs pouvant être toxiques et difficiles à éliminer après coup, ce qui polémique le concept de recyclage des renforts. La qualité des fibres sortantes est variable, jusqu'à être trop dégradée pour qu'elles soient réutilisables. La recherche dans ce domaine en est à ses débuts, mais s'est considérablement développée durant la dernière décennie. Les résultats préliminaires indiquent qu'elle ne sera pas financièrement viable dans le cas des renforts en verre. [Oliveux et al., 2015]

2.4 Recyclage thermique

Trois méthodes sont possibles en recyclage thermique des composites thermodurcissables : la pyrolyse, le lit fluidisé ainsi que l'incinération. Cette dernière consiste à brûler la portion organique afin d'en tirer de l'énergie thermique. Du CO_2 , de la vapeur d'eau ainsi que des résidus solides sont émis en plus du dégagement d'énergie. [Yang et al., 2012] Lorsque l'opération est menée dans une cimenterie, les fibres de verre peuvent être récupérées et intégrées dans la matrice cimentaire, avec laquelle leur composition minérale a une bonne compatibilité. C'est actuellement la méthode la plus viable économiquement pour les GFRCS thermodurcissables. [Oliveux et al., 2015] [Pickering, 2013] [Skrifvars, 2014] Il s'agit toutefois du palier de valorisation des matières résiduelles le moins recommandé dans la hiérarchie des 3RV-E, tel qu'illustré à la Figure 2.3.

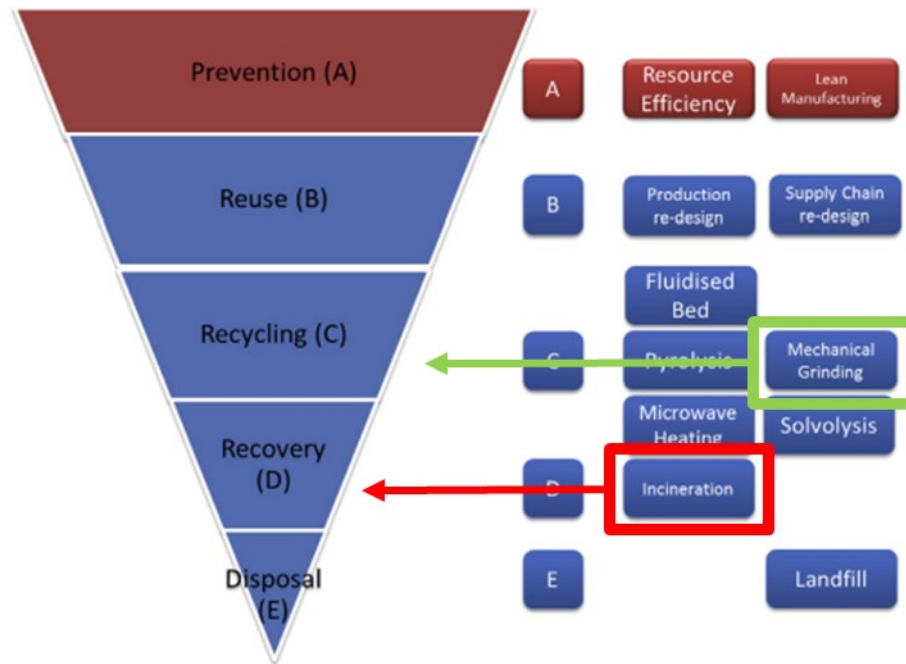


Figure 2.3 Hiérarchie 3RV-E des procédés de valorisation des déchets de composites thermodurcissables [modifié de Rybicka et al., 2016]

La pyrolyse, quant à elle, vise à récupérer les fibres nettoyées en décomposant thermiquement les chaînes polymères dans une chambre anoxique. [Pickering, 2013] Les températures s'y élèvent entre 300 et 800 °C. La matrice est récupérée sous forme d'huile, de gaz ou de produits de charbon solides. Ces éléments peuvent ensuite être récupérés comme intrants pour d'autres procédés chimiques [Yang et al., 2012] ou simplement comme source d'énergie. Tout comme pour la solvolysse, la pyrolyse coute trop cher pour justifier le recyclage des fibres de verre de cette façon. De plus, une perte de résistance à la traction de 20 % a été enregistrée sur les fibres de verre ayant subi ce processus. [Oliveux et al., 2015] C'est pourquoi les recherches à ce sujet portent principalement sur les CFRCs, dont la valeur économique est supérieure. [Skrifvars, 2014] Le procédé a même atteint l'échelle industrielle, par exemple chez ELG Carbon fiber ltd aux Royaume-Uni. La Figure 2.4 illustre le processus sur une pale d'éolienne.

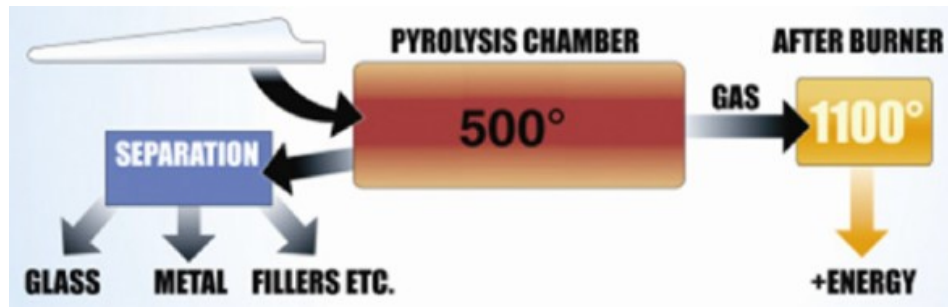


Figure 2.4 Pyrolyse de pales éoliennes [Yang et al., 2012]

Enfin, dans un lit fluidisé, la matrice est décomposée alors que le composite est chauffé rapidement à l'aide d'un flux d'air. [Shuaib et Mativenga, 2016a]

2.5 Recyclage mécanique

Le recyclage mécanique est le seul potentiellement rentable pour des GFRCs. En effet, la valeur économique des fibres de verre est faible et c'est la méthode dont les coûts de processus sont les plus bas. C'est également elle qui a reçu le plus d'attention pour les composites thermodurcissables, peu importe le type de fibre, car elle permet de recycler tout le matériau, sans miser uniquement sur le renfort ou la portion organique. [Bream et Hornsby, 2001a] [DeRosa et al., 2005] Plus spécifiquement, ce sont les GFRCs de type SMC et BMC qui ont fait l'objet du plus grand nombre de recherches, en raison de leur très grande prévalence sur le marché. [DeRosa et al., 2005] [Oliveux et al., 2015] Il semble que ce soit une technique indiquée particulièrement lorsque les rebuts sont propres et non contaminée. [Pickering, 2006]

2.5.1 Broyage et séparation granulométrique

Le processus commence typiquement par deux étapes de broyage ; la première servant à réduire la taille des morceaux jusqu'à ce qu'ils puissent entrer dans un broyeur plus fin. La sortie de ce dernier est équipée d'un crible à la taille prédéterminée. Le broyeur à marteaux est le modèle le plus commun, suivi du broyeur à boulets. [Shuaib et Mativenga, 2016a] Le

recyclat, alors sous forme de poudre et de morceaux fibreux, est ensuite séparé en classes granulométriques. [Goodship, 2010]

Le premier broyage, ou broyage grossier, est effectué à l'aide d'un concasseur ou d'un broyeur à vitesse lente. [Pickering, 2006] Les morceaux ainsi formés contiennent des fibres dont l'intégrité structurale est préservée [Bream et Hornsby, 2001a] et dont la taille réduite facilite le transport. ERCOM, une compagnie allemande qui avait mis au point une technologie de recyclage des SMCs et BMCs, détenait un broyeur mobile qui permettait de réduire la densité des déchets sur le site même de leur collecte. Cette opération réduisait les coûts de transport. [Pickering, 2006] La granulométrie du recyclat issue de cette étape se situe communément entre 50 et 100 millimètres (mm) de diamètre. [Goodship, 2010]

Le second broyage, étape principale de réduction de la granulométrie, est effectué par un broyeur à haute vitesse. Les broyeurs à marteaux et ceux à boulets y ont un avantage sur les broyeurs à couteaux, dont les lames s'émoussent et doivent être aiguisées régulièrement. [Pickering, 2006] De plus, Silva et al. (2011) ont observé qu'un broyage d'une minute de résidus de GFRCs en polyester issus d'un procédé RTM générerait un recyclat plus uniforme avec un broyeur à boulets qu'un broyeur à couteaux. C'est la qualité de ce broyage qui détermine le potentiel de recyclage de l'extrant. [Goodship, 2010] À ce sujet, Shuaib et Mativenga (2016b) ont étudié l'effet des trois paramètres suivants sur la qualité du recyclat ainsi que l'énergie consommée durant l'opération : la taille des orifices du crible, l'épaisseur du matériau ainsi que la taille des morceaux. La granulométrie du recyclat après ce second broyage se situe typiquement entre 50 μ m et 10 mm. [Goodship, 2010] Son aspect comprend des poudres ainsi que des flocons de fibres de différentes longueurs endimanchées de résine réticulée. [Oliveux et al., 2015] Outre la réduction de la longueur des fibres, ce broyage raccourcit les chaînes moléculaires du polymère et impacte sa capacité à créer de nouvelles liaisons. [Goodship, 2010] Bream et Hornsby (2001a) ont mesuré la longueur des fibres postbroyage et ont constaté une étendue des longueurs allant de 0,1 à 10 mm. Le crible de leur broyeur à marteaux était de 4 mm et 50 % de leur recyclat était plus gros que 0,6 mm. Silva et al. (2011)

ont obtenu 89,3 % de particules <1,2 mm avec un broyage d'une minute seulement dans un broyeur à boulets.

L'étape de séparation granulométrique, qui précède généralement une caractérisation du contenu, n'est pas standardisée. Les techniques varient donc beaucoup d'un cas à l'autre. ERCOM combinait les cyclones et les tamis, alors que Phoenix Fiberglass Inc utilisait des cribles couplés à un séparateur pneumatique. [Pickering, 2006] Toutefois, ces deux compagnies ne cherchaient qu'à récupérer les fractions les plus fines, au détriment des morceaux fibreux. La motion des tamis vibrants, une autre méthode assez répandue, agglutine les fibres courtes, causant la formation de boules à l'aspect pelucheux. De plus, les tamis permettent aux fibres longues de contaminer toutes les classes >20 µm. [Palmer et al. 2009 a] Chacune des classes a un contenu différent en polymère, en renfort et en charge. Les plus fines contiennent davantage de polymère et de charge que le composite d'origine, alors que les plus grossières tendent à rassembler plus de fibres ainsi qu'à contenir des particules avec un plus grand rapport de longueur/diamètre. [Pickering, 2006] [Goodship, 2010] Les fibres sont typiquement recouvertes de polymère réticulé. [Larsen, 2009]

Toutefois, des exceptions existent. Beauson et al. (2016), ont généré une portion fine et une portion grossière à partir de pales d'éoliennes dont le contenu de fibres en poids était similaire : environ 74 %. Certains chercheurs [Silva et al., 2011] ont tenté de séparer les morceaux de composite fibreux et non fibreux avant les opérations de broyage. Il en résulta un contenu en fibres largement supérieur dans le recyclat du premier cas (36,5 % versus 2,8 %).

2.5.2 Applications - généralités

Deux applications ont été étudiées pour le recyclat des composites thermodurcissables : charge ou renfort. [Oliveux et al., 2015] On utilise typiquement la portion fine pour la première option, et la portion grossière et fibreuse pour la seconde. Toutefois, le recyclat étant un microcomposite en soi, il se comporte différemment que la charge et les renforts vierges. Les particules sont recouvertes d'une fine couche de poudre adhérent par électrostatique, alors

que les fibres sont recouvertes à des degrés variables de l'ancienne matrice réticulée. [Bream et Hornsby, 2001a] S'il y a incompatibilité entre le recyclat et la matrice, les molécules se repoussent, ce qui crée une séparation des phases et un dépôt observable déconnecté de son environnement. Les polymères différents sont habituellement incompatibles. Entre autres choses, cela impacte les propriétés mécaniques du composite. [Goodship, 2010] De plus, à moins qu'on n'incorpore un recyclat très fibreux, les composites contenant du recyclat ont une densité plus faible que les pièces conventionnelles. Cela est dû au contenu en polymère réticulé. Dans le cas du polyester, la densité de la phase réticulée est deux fois moindre que sa version non polymérisée. [Silva et al., 2011] De ce fait, des composites moulés avec 10 % de la portion fine du recyclat peuvent peser jusqu'à 5 % plus léger que ceux contenant uniquement du carbonate de calcium. C'est pourquoi le projet ERCOM, démarré en Allemagne en 1990, a déterminé que la charge recyclée coûte plus cher par unité de poids, mais est plus économique par unité de volume que le carbonate de calcium. [Pickering, 2006]

2.5.3 Applications - Portion fine

Comme cette portion est riche en polymère, la route de valorisation d'échelle commerciale la plus simple à ce jour est l'incinération. Cette tendance est renforcée du fait que le carbonate de calcium étant très économique, sa substitution génère souvent un déficit financier. [Oliveux et al., 2015] C'est ce qui a poussé des chercheurs comme Silva et al. (2011) à destiner la portion non fibreuse à l'incinération, afin de ne se concentrer que sur la partie fibreuse.

Pourtant, les recherches scientifiques concernant sa réutilisation sous forme de charge ont obtenu un certain succès. [Goodship, 2010] La majorité d'entre elles a tenté d'incorporer cette matière dans des composites SMCs ou BMCs en substitution du carbonate de calcium. Les résultats émis avant l'an 2000 révèlent une réduction tolérable des propriétés mécaniques jusqu'à un taux d'incorporation de 10 % en poids (wt. %). [Pickering, 2006] Après ce seuil, la finition de surface se dégrade également. Plus tard, certains chercheurs ont réussi à intégrer jusqu'à 17,5 wt. % de recyclat dans un BMC en enregistrant une légère amélioration de la résistance à la traction. [DeRosa et al., 2005]

Beauson et al. (2016) ont analysé la résistance à l'impact de composites à laquelle ils ont intégré la portion fine du recyclat issu du broyage de pales d'éolienne. Or, le composite se brisait de manière fragile, les fibres n'étant pas assez longues pour prévenir l'agrandissement des fissures. Cette hypothèse a été confirmée par observation en microscopie électronique à balayage (SEM). C'est également parce que les particules, tout comme celles du carbonate de calcium d'ailleurs, encombre le processus de réticulation et de formation des chaînes polymères, ce qui rigidifie le composite. [Silva et al., 2011]

Palmer et al. (2009a) ont attribué la perte des propriétés mécaniques au raccourcissement des fibres broyées ainsi qu'une mauvaise interface avec la matrice. Il est vrai que la portion fine, de granulométrie réduite par définition, tente d'imiter les charges traditionnelles, dont la taille est d'environ 40 μm . [Bream et Hornsby, 2001a] Elle ne peut donc contenir que des fibres courtes. Les propriétés renforçantes de la charge recyclée incorporée à une nouvelle matrice polymère dépendent du contenu en verre, de la longueur des fibres, de la morphologie des particules ainsi que de l'addition de fibres vierge pour compenser la perte de propriétés mécaniques. [Goodship, 2010]

Un autre défi rencontré lors de l'incorporation de poudre de résine réticulée est l'augmentation de la viscosité de la nouvelle matrice, jusqu'à des valeurs si élevées que les activités de production s'en trouvent compromises. [Pickering et al., 2000] Le recyclat absorbant beaucoup plus de résine que le carbonate de calcium, le mouillage de la nouvelle matrice avec le renfort est moindre, ce qui dégrade les propriétés mécaniques. [Palmer et al. 2009a] Silva et al. (2011) ont également analysé l'absorption d'eau des composites chargés au carbonate de calcium ainsi que ceux contenant du recyclat riche en polyester réticulé. Celle-ci augmentait en corrélation avec la quantité de recyclat incorporé. Les auteurs en ont déduit deux hypothèses : soit la fin des chaînes de polyester insaturé avait subi une hydrolyse, soit la taille des particules de recyclat, supérieure à celle du carbonate de calcium, avait causé une plus grande porosité au sein du composite.

De Rosa et al. (2005) ont réussi à remplacer 88 % du carbonate de calcium dans un SMC par du recyclat fin en préservant les propriétés de traction et de flexion. La compagnie Toyota a atteint un succès similaire : du SMC finement broyé a été incorporé jusqu'à 20 % en volume de ses nouveaux SMCs, sans que les performances soient affectées. [Inoh et al., 1994]

2.5.4 Applications – Portion fibreuse

La portion grossière du recyclat contient des fibres longues et parfois intactes. [Pickering, 2006] Elles ne se séparent toutefois pas individuellement durant le broyage et demeurent en groupes, engangées de matrice réticulée. [Kouparitsas et al., 2002] [Silva et al., 2011] Les études leur étant consacrées ont démontré un potentiel de récupération comme charge, comme renfort court dans les matrices thermodurcissables ainsi que comme renfort dans les matrices thermoplastiques. [Oliveux et al., 2015]

En matière de remplacement de la charge, les recherches datent principalement d'avant 1995. Des réductions significatives en traction, en flexion et à l'impact ont été observées, même à de faibles taux d'incorporation. [Pickering, 2006] [Palmer et al. 2009 a] Ces résultats ont été lourdement corrélés avec une mauvaise interface entre le recyclat et la matrice, de même qu'avec la taille des particules, les plus grosses agissant comme concentrateurs de stress. Des travaux plus récents ont démontré que le traitement des recyclats pour améliorer l'interface pouvait améliorer les propriétés mécaniques. [Pickering, 2006]

Le retour de la portion fibreuse du recyclat dans une matrice thermodurcissable a également été étudié. Il apparaît toutefois que son ajout dans un BMC réduit le module de flexion, la résistance en traction ainsi que la résistance à l'impact. [Goodship, 2010] DeRosa et al. (2005) l'ont notamment utilisé pour remplacer la fibre vierge ainsi que la moitié de la charge dans un BMC de fibres courtes. La résistance en traction a baissé de 20 %, alors que celle en flexion a baissé de 54 %. Ce dernier paramètre a pu être maintenu avec seulement 15 % de remplacement de la charge. De plus, bien que l'ajout de 17,5 % de recyclat en poids dans le

composite ait amélioré légèrement la résistance à la traction lorsqu'il s'agissait de la portion fine, l'ajout de la même quantité du format grossier la réduisait de 15 %. Néanmoins, cette perte des propriétés a pu être compensée dans un SMC en incorporant des fibres vierges plus longues. Ces dernières améliorant la force, elles contrebalançaient les impacts négatifs du recyclat. [DeRosa et al., 2004]

Silva et al. (2011) ont tenté d'améliorer les propriétés de leur recyclat en sélectionnant manuellement les morceaux les plus fibreux avant de les broyer. Ces morceaux étaient des déchets de production d'un procédé de RTM. La portion grossière, qui contenait 36,5 wt. % de fibres de verre, était ensuite incorporée dans un procédé de moulage à chaud (prémix en pâte (DMC), SMC ou BMC) à des taux inversement proportionnels au taux de fibres vierges. La densité et la dureté s'en sont trouvées amoindries. Les résultats des tests mécaniques ont démontré que le contenu en fibres de verre vierges était corrélé avec la force d'impact Izod, qui décroissait au fur et à mesure qu'elles étaient remplacées par du recyclat. Globalement parlant, l'incorporation de recyclat générait donc des composites avec des caractéristiques moindres que ceux ne contenant que des produits vierges. Cependant, plusieurs observations ont été réalisées. Tout d'abord, le recyclat provenant des déchets manuellement triés donnait de meilleurs résultats en raison de son plus grand contenu en fibres, et ce, même si la granulométrie était plus grande. Les auteurs en ont déduit que des liaisons fibres-matrice se sont produites. Par exemple, un contenu (en poids) de 15 % de recyclat trié avec 35 % de fibres vierges et 50 % résine polyester donnait un composite montrant la même force d'impact Izod qu'un composite de résine et de fibres 50-50 %, alors que la même recette avec du recyclat non trié enregistrait une baisse. Pour ce qui est de la force en traction, c'est le mélange résine-fibres vierges 50-50 % qui offrait la meilleure résistance, suivi par les mélanges résine-fibres-recyclat trié 50-35-15 %, de même que le mélange résine-fibres-carbonate de calcium 50-35-15 %. Ces deux mélanges avaient une résistance en traction de 20 % moindre. Enfin, les chercheurs ont observé que l'intégration de particules plus grosses poussait les fibres vierges à la surface, altérant le fini.

Beauson et al. (2016) ont étudié les propriétés de composites polyester renforcé uniquement avec du recyclat fibreux issu du broyage de pales éoliennes en fin de vie, sans ajout de charge. Les taux testés étaient 10, 20 et 30 wt. %. En traction, ces composites se sont montrés plus rigides que le polyester seul, en corrélation avec le taux de fibres recyclées. La contrainte maximum n'atteignait toutefois que 35 % de celle du polyester seul, avec plusieurs pics sur la courbe contrainte-stress. Ces derniers représentaient les nombreuses fissures successivement arrêtées par de longues fibres. Observées au SEM, les ruptures ont révélé des craques à l'interface entre les paquets de fibres recyclées et la matrice, indiquant une mauvaise liaison. Des trous laissés par des fibres extraites étaient également visibles, indiquant là encore une mauvaise liaison entre les composantes. Les auteurs ont déterminé que ces fissures et ces mauvaises interfaces étaient responsables de la défaillance du composite à des contraintes beaucoup plus basses que celle du polyester pur. Ils ont conclu que brûler la résine résiduelle sur les fibres avant de leur appliquer un nouvel ensimage pourrait contrer ces problèmes, mais augmenterait les coûts de production.

D'autres auteurs [Palmer et al., 2009 a] ont ciblé le paramètre du temps de mélange prémoulage comme facteur d'amélioration de l'interface entre le recyclat fibreux et la nouvelle matrice. La portion fibreuse du recyclat issu d'un SMC a été incorporée à 10 wt. % dans un DMC en polyester avec des temps de mélange variable. En allongeant ce dernier, les chercheurs ont été en mesure de générer un composite avec des propriétés comparables aux matériaux standards. Ce résultat a été attribué à une qualité d'interface améliorée.

Enfin, la littérature révèle des études concernant l'incorporation du recyclat fibreux dans des matrices thermoplastiques, qui semblent mieux se lier avec les fibres recyclées. [Oliveux et al., 2015] Les composites de polypropylène (PP) renforcés avec du recyclat issu de composites thermodurcissables peuvent voir leurs propriétés mécaniques significativement augmentées lorsqu'une bonne interface est atteinte. [Bevis et al., 1996] [Bream et Hornsby, 2001a] Kouparistas et al. (2002) l'ont incorporé dans des matrices PP ainsi que d'éthylène/méthacrylique et ont observé que la rigidité et la force étaient similaires à celles

de composites renforcés de fibres vierges de la même longueur. En termes d'applications concrètes, les produits thermoplastiques utilisant du recyclat fibreux comme renfort pourraient potentiellement remplacer le bois dans des structures modérément porteuses telles que des épis, des fondations de passerelles ainsi que des jetées. L'amélioration de l'asphalte du platelage des ponts ainsi que du ciment a également été considérée. [Conroy et al., 2006]

En conclusion, le succès du recyclage de la portion fibreuse demeure mitigé au sein de la communauté scientifique. [Pickering et al., 2000] Déjà, il apparaît qu'il ne peut pas être utilisé en boucle fermée et réintégrer une matrice similaire à la résine d'origine, notamment en raison de la faible quantité tolérable dans les nouveaux composites. [DeRosa et al., 2005] De plus, l'impact sur les propriétés mécaniques interdit toute application structurale. [Oliveux et al., 2015] Dans la majorité des études, la résistance à la flexion est la propriété qui subit le plus de dommage. [DeRosa et al., 2005] D'autres applications que le renfort ont toutefois été étudiées. À l'Université Bristol notamment, certains chercheurs se sont intéressés à l'utilisation de ce recyclat pour amortir les vibrations dans les composites afin d'en augmenter la capacité d'isolation au bruit. [Thomas et al., 2000]

2.5.5 Applications – Autres

Plutôt que de réintégrer le recyclat produit mécaniquement dans une matrice similaire à celle d'origine, certains chercheurs ont exploré la possibilité de l'intégrer à du ciment ou du thermoplastique. [Goodship, 2010] Dans ce dernier, le recyclat a des propriétés de renforcement inférieures aux renforts vierges, bien qu'elles puissent être améliorées par des agents d'accrochage ou des agents réticulants. Le recours à ceux-ci permet une amélioration de l'ordre de 45 à 65 %, les meilleurs résultats étant atteints en traction et en ténacité. [Pickering, 2006] Bream et Hornsby (2001a) ont étudié la stabilité thermique d'un recyclat de GFRC en polyester remoulé dans une matrice thermoplastique, dont le processus incluait une hausse de température allant jusqu'à 310 °C. Tout d'abord, ils ont observé un léger dégagement d'eau lors du vieillissement thermique du recyclat. Ensuite, ils ont pu constater

une perte de poids significative entre 220 et 290 °C. Celle-ci était dû à la dégradation de l'intégrité structurale du polyester. Le recyclat de GFRCs en polyester ne peut donc pas être incorporé au sein de matrices polyamides, qui sont typiquement traitées à des températures trop hautes. Il y aurait toutefois possibilité dans une matrice comme le PP.

Parmi les autres initiatives, on retrouve les études du *Building Research Establishment* au Royaume-Uni, qui a examiné des applications dans l'industrie de la construction. L'une d'entre elles se trouve à être le remplacement de la fibre de bois dans du bois synthétique en thermoplastique recyclé. [Conroy et al., 2006]

D'autres compagnies ont tenté d'intégrer la fraction grossière du recyclat dans de l'asphalte [KPC, 2006], de l'incorporer dans des matériaux pour faire des couvercles de drain ainsi que dans des panneaux de particules de copeaux de bois de planchers domestiques. [Conroy et al., 2006]

2.5.6 Réalisations industrielles

La compagnie ERCOM Composite Recycling GmbH a ouvert ses portes en 1990 en Allemagne. Ses opérations consistaient à recycler mécaniquement jusqu'à 6000 tonnes par année de déchets de production ainsi que de produits en fin de vie thermodurcissables de l'industrie automobile (SMC et BMC). Le recyclat obtenu était incorporé jusqu'à 20 % dans des nouveaux SMCs. L'usine a fermé en 2004 pour des raisons économiques. [Job, 2010] [Goodship, 2010]

Phoenix Fiberglass, une entreprise canadienne, menait également des opérations de recyclage de composites thermodurcissables SMC et BMC. Elle a fermé ses portes en 1996, faute d'avoir trouvé suffisamment de débouchés pour fonctionner à une échelle commerciale. [Pickering, 2006]

Reprocover, une compagnie belge, recycle des GFRCs thermodurcissables mécaniquement depuis 2011. Leur procédé consiste à broyer grossièrement la matière, puis à presser à froid les granules avec des fibres de verre vierges et une résine polyuréthane. [Job, 2014]

SICOMP, en Suisse, a mis au point un renfort nommé RECYCORE contenant jusqu'à 70 wt. % de recyclat fibreux dont les particules varient de 1 à 25 mm. La caractéristique du recyclat sur lequel l'entreprise a misé est sa grande perméabilité, qui permet à la résine de s'infiltrer facilement durant l'imprégnation. [Pickering, 2006]

Plusieurs autres compagnies ou projets se sont targués d'être en mesure de recycler mécaniquement les déchets de composites thermodurcissables des autres. En font partie le projet REACT mené par un consortium européen, ReFiber ApS au Danemark, Seawolf Design en Floride [Larsen, 2009] et la multinationale Kuusakoski Recycling Oy. [Skrifvars, 2014] D'autres, telles les compagnies Hambleside Danelow et Filon Products Ltd au Royaume-Uni, recyclent leurs propres déchets de production. Le fait qu'ils n'aient pas à assumer la collecte de pièces en fin de vie pour s'approvisionner améliore la rentabilité ainsi que l'empreinte écologique de l'opération. [Oliveux et al., 2015]

Job (2014) ainsi que Oliveux et al. (2015) offrent une liste non exhaustive d'autres compagnies opérant (ou ayant déjà opéré) le recyclage mécanique de composites thermodurcissables. Job (2010) résume les projets de recherche menés en entreprise à ce sujet entre 2000 et 2010. La majorité de ce genre de recherche se concentre sur les déchets BMCs et SMCs, en raison de leur prévalence sur le marché. [DeRosa et al., 2005]

2.6 Études internes - UdeS

Jonathan Pertuisel et Pierre Ovlaque ont tous deux réalisé des recherches sur le broyage mécanique et le recyclage de composites thermodurcissables avec fibres de verre dans le cadre de leurs activités académiques avec Pr Mathieu Robert de l'UdeS. Les informations qui suivent

proviennent du résumé fournit par Pertuisel lors « *The Composites and Advanced Materials Expo* » en 2014 ainsi que du rapport de stage 2013 d'Ovlaque.

Jonathan Pertuisel a établi un partenariat avec une manufacture québécoise du nom de René Composites afin d'étudier les possibilités de réintroduction des poudres de déchets de production dans leur procédé de moulage par RTM utilisant de la résine polyester. Pierre Ovlaque, quant à lui, a caractérisé les recyclats de rebuts de production de pièces de carrosserie, elles aussi en polyester, afin d'évaluer son potentiel d'utilisation dans une matrice cimentaire. Tous les deux ont choisi de chauffer leurs pièces 2 heures à 200 °C pour éliminer les risques d'explosion lors du broyage, bien qu'Ovlaque ait validé la disparition des pics postpolymérisation par calorimétrie différentielle à balayage après un recuit de 15 minutes à cette température. En effet, le point éclair du styrène est de 31 °C et génère une explosion si une concentration volumique de près de 2 % est atteinte dans l'air.

Tous les deux ont observé que le contenu en verre de leurs déchets de production variait grandement selon l'endroit où l'échantillon avait été collecté sur les pièces. Comme second broyage, les deux ont utilisé un broyeur à boulets pendant 1 à 2 heures équipé de boulets en silex de 20 kilogrammes. Bien que cette durée de broyage ne soit pas réaliste au niveau commercial, la granulométrie des poudres sortantes était très intéressante : 80 à 90 % du poids se situait sous la barre des 80 μm . La caractérisation des composants a permis d'établir la quantité de fibres en poids à 9 % dans les deux cas, ce qui est bien en deçà du taux de fibres dans un composite fibreux. Ils ont observé que le broyeur à boulets n'était pas en mesure de casser toutes les longues fibres, et que celles demeurant collées ensemble avec de la résine résiduelle ne se réduisaient pas en poudre.

Pertuisel a, par la suite, usé de la portion $\leq 50 \mu\text{m}$ de son recyclat pour remplacer le carbonate de calcium à divers taux dans le processus d'injection RTM chez René Composites (voir Tableau 2.1). La recette habituelle de ce manufacturier incluait 22,6 % wt. % de charge ainsi

que 1,5 % de peroxyde méthyle éthyle cétone injecté pour la cure. Le renfort consistait en un tissu de fibres courtes non orientées.

Tableau 2.1 Taux de remplacement de la charge de Pertuisel 2014

Échantillon	CaCO ₃	Poudre recyclée
A	100	0
B	75	25
C	0	100

Le moulage des pièces fut réussi et la composition finale de celle où toute la charge était remplacée par du recyclat a été caractérisée : 46,5 % résine, 40 % fibre de verre et 13,5 % CaCO₃. Cela représente une augmentation de la quantité de fibres, qui se situait sous la barre des 40 % dans les zones fibreuses. C’est d’ailleurs ainsi que Pertuisel explique l’augmentation de 30 % de la contrainte maximale en traction du nouveau composite : par l’augmentation de la quantité totale de fibres. Il suspecte également la grande surface spécifique du recyclat, dont la granulométrie est similaire aux charges conventionnelles, de faciliter les liaisons avec la matrice. Une augmentation de la contrainte maximale en flexion de 24 % a également été observée. Le Tableau 2.2 ci-dessous rassemble ses résultats aux tests mécaniques, incluant l’écart-type (ÉT).

Tableau 2.2 Résultats des tests mécaniques de Pertuisel 2014

Test mécanique	Traction				Flexion	
	σ max (MPa)		E (GPa)		σ max (MPa)	
Échantillon	Moyenne	ÉT	Moyenne	ÉT	Moyenne	ÉT
A	80	10	7,8	1,0	115	9
B	103	2	8,7	0,2	158	11
C	115	7	8,2	0,5	151	9

La qualité du fini ainsi que la solidité de la pièce respectaient les standards du manufacturier. De plus, les couts associés au recyclage étaient complètement balancés par les économies sur la disposition des déchets (réduction de 80 %) ainsi que sur l’achat de CaCO₃ (réduction de 25 %). Toutefois, les frais associés à la main-d’œuvre ainsi qu’à l’achat et au roulement d’un four de recuit n’étaient pas inclus dans l’analyse économique.

CHAPITRE 3 - OBJECTIF ET ORIGINALITÉ

Objectif principal : Évaluer le potentiel de recyclage mécanique *in situ* des rebuts de production de GFRCs en polyester d'Excellence Composites en réinjectant la portion fine comme remplacement de charge dans de nouvelles pièces moulées en RTM.

Question de recherche : Quels sont les impacts des trois facteurs suivants sur les propriétés mécaniques ainsi que la viscosité d'une matrice polyester vierge contenant du recyclat en poudre provenant de rebuts de production de pièces GFRCs en polyester moulées en RTM : granulométrie, composition et temps de mélange.

Objectifs secondaires :

1. Broyer les rebuts de production à l'aide du broyeur à chaînes du partenaire Gaudreau.
2. Caractériser la distribution granulométrique ainsi que la composition du recyclat.
3. Intégrer la portion fine du recyclat à une nouvelle matrice polyester en variant le temps de mélange.
4. Mesurer la viscosité des systèmes polymères précurseurs.
5. Évaluer les propriétés mécaniques des systèmes polymères réticulés.
6. Estimer la rentabilité du projet avec les technologies étudiées dans ce projet de recherche.

Les composites polyesters en fin de vie ainsi que leurs résidus de production sont les composites qui sont le plus souvent enfouis, et de loin. [Silva et al., 2011] Contrairement aux déchets dont la valorisation est lucrative, ces rebuts composites ne bénéficient pas d'un réseau de collecte et d'un système de recyclage à grande échelle. Même si plusieurs nouvelles législations forcent la recherche de nouvelles avenues pour les détourner du site d'enfouissement, les difficultés techniques et les coûts associés n'ont pas rendu l'opération suffisamment attrayante pour que des solutions viables soient mises sur la table.

La plupart des études existantes ont intégré les recyclats fins dans des matrices BMC, SMC ou DMC en raison de leur teneur initiale de charge élevée. À l'UdeS, l'étude préliminaire de Pertuisel et al. (2014) chez René Composites offrait des résultats encourageants en ce qui concerne le retour de ces poudres dans un procédé d'injection RTM, ce qui n'existe pas dans la littérature à l'heure actuelle. René Composites et Excellence Composites, deux manufactures québécoises, usent de ce procédé avec une résine polyester et génèrent des rebuts similaires. Le présent projet de recherche permet d'établir si les résultats de Pertuisel et al., qui n'ont jamais été publiés, sont valides et applicables à d'autres manufactures. Si c'est le cas, la communauté scientifique bénéficiera d'une nouvelle avenue de valorisation de la portion fine des recyclats de GFRCS.

Le fait que ce projet tente un recyclage en boucle fermée, soit le retour des recyclats dans les pièces d'origine, est également marginal. Bien que certaines compagnies aient déclaré l'avoir réussi, ces succès demeurent isolés et les détails ne sont pas toujours rendus publics. Or, lorsque le retour dans la matrice d'origine est impossible, la valorisation consiste souvent à de l'infrecyclage. Il s'agit d'une forme de recyclage où le matériau perd de la valeur au lieu d'en gagner ou de rester au même niveau. Environnementalement parlant, il est donc plus souhaitable de réutiliser les matières en boucle fermée. Cette approche présente également l'avantage d'éliminer les coûts de collecte et de transport, favorisant la rentabilité économique.

Le broyage, étape clé de voute du projet, est assuré par un prototype de broyeur nouveau genre mis au point par les techniciens de l'entreprise Gaudreau. Il a été fabriqué à partir de pièces de camions en fonte ainsi que des chaines d'un convoyeur fixées à un axe central en rotation.

CHAPITRE 4 - ARTICLE

Laura Horth-Lepage, étudiante à la maîtrise en génie civil
Pr Mathieu Robert, directeur de maîtrise

Date de soumission: 12 octobre 2018

État de l'acceptation: Soumis

Revue : Journal of Material Cycles and Waste Management

L'article ci-joint rassemble la méthode ainsi que les résultats des expériences menées dans le cadre du projet de recherche de maîtrise dont fait objet ce rapport.

RECYCLAGE DE COMPOSITES POLYESTER THERMODURCISSABLES COMME CHARGE DE REMPLACEMENT DANS UNE MATRICE POLYESTER : ÉTUDE DE CAS

L'objectif de ce projet était d'identifier les meilleurs paramètres de mélange de recyclat réalisé mécaniquement dans une nouvelle matrice polyester, afin de préserver les propriétés mécaniques de cette dernière, tout en n'abimant pas les équipements d'injection RTM. Le broyage fut opéré dans un prototype où des chaînes de convoyeur tournaient très rapidement. Les poudres résultantes ont été caractérisées en fonction de leur granulométrie, de leur contenu ainsi que de leur impact sur la viscosité de la résine. Des tests de traction, de flexion et d'impact Izod ont été menés sur des coupons de recettes différentes. L'interface entre les fibres recyclées ainsi que la nouvelle matrice a été observée en microscopie électronique à balayage. Les résultats révèlent un contenu plus élevé en fibres dans les portions les plus fines et une viscosité qui augmente avec le contenu en recyclat, tout en demeurant loin sous les capacités des pompes. Les propriétés mécaniques de la matrice étaient diminuées par le recyclat, mais un plus long temps de mélange a permis de conserver les propriétés en traction, même à un ratio de 20 %. Les propriétés de flexion ont également été améliorées par un temps de mélange plus long, quoique sans rejoindre celles du polyester pur. Les prochaines recherches devraient tenter l'injection du recyclat en RTM, après un long temps de mélange, pour vérifier si les fibres vierges compensent les dommages mentionnés précédemment.

POLYESTER MATRIX: CASE STUDY

Type of article: Original article

Authors:

Laura Horth-Lepage, Master student in civil engineering
Laura.horthlepage@gmail.com

Pr Mathieu Robert, Director of research
Mathieu.robert2@usherbrooke.ca

University of Sherbrooke
2500, boul. de l'Université
Sherbrooke (Québec) J1K 2R1

Abstract

This project purpose was to identify the best mixing parameters of mechanical recyclate within a new polyester matrix to preserve the latter's mechanical properties while preventing any damage to light resin-transfer molding instruments. Grinding was operated within a prototype, where conveyor chains rotated very quickly. The resulting powders were characterized according to their granulometry, content and impact on the resin's viscosity. Tensile, flexural and Izod impact tests were led on coupons of varying recipes. Interface between the recycled fibers and the new matrix was observed through scanning electron microscopy. Results revealed a higher fiber content within the smaller portions, and a higher viscosity of the resin correlated with its recyclate content, although well below the pump capacity. Mechanical properties of the matrix were negatively impacted by recyclate, but a longer mixing time allowed the tensile properties to be maintained even at a 20% ratio. The flexural properties were also improved by a longer mixing time, although not reaching that of the polyester alone. Next research should try injecting by light RTM the recyclate, after a long mixing time, to verify if the virgin fibers can counterbalance the above-mentioned negative impacts.

Keywords: Composite, thermoset, recycling, filler, closed-loop

Table of contents

CHAPTER I - INTRODUCTION	1
CHAPTER II - THEORY	4
CHAPTER III – Method and materials	7
3.1 Wastes' characterization	7
3.1.1 Fiber content	7
3.1.2 Crosslinking ratio	7
3.2 Grinding and separating process	8
3.3 Recyclate powders characterization	9
3.3.1 Optical microscopy	9
3.3.2 Laser granulometry	9
3.3.3 Recyclate content	9
3.4 Viscosity of polymer systems containing recyclate	9
3.5 Mechanical properties analysis	10
3.6 Interface analysis	11
CHAPITRE IV – RESULTS	12
4.1 Original waste	12
4.2 Recyclate granulometry	12
4.3 Recyclate content	15
4.4 Viscosity	16
4.5 Mechanical properties	16
4.5.1 Tensile ASTM D638	16
4.5.2 Flexural ASTM D790	17
4.5.3 Impact resistance ASTM D256	17
4.6 Interface analysis	18
CHAPITRE V – DISCUSSION	20
CHAPITRE VI – CONCLUSION	24

List of figures

Fig. 1 Prototype grinder's picture	8
Fig. 2 Waste residual curing ratio versus time	Erreur ! Signet non défini.
Fig. 3 Recyclate granulometry pictures	13
Fig. 4 Optical micrographs of recycled fibers	14
Fig. 5 Laser granulometry analysis of recyclates	Erreur ! Signet non défini.
Fig. 6 Composition of powders according to granulometry class (XRF)	Erreur ! Signet non défini.
Fig. 7 Composition of powders according to granulometry classes (TGA)	Erreur ! Signet non défini.
Fig. 8 Interface between fibers and matrix within R10/10(20)	18
Fig. 9 Interface between fibers and matrix within RR20(3)	19
Fig. 10 interface between fibers and matrix within RR20(20)	19

List of tables

Table 1 Experimental polymer system mixes	10
Table 2 Granulometry distribution of recyclate	13
Table 3 Average viscosity of polymer systems	16
Table 4 Tensile test results	16
Table 5 Flexural test results	17
Table 6 Impact resistance test results	18

List of acronyms

BMC	Bulk-moulding-compound
EOL	End-of-life
GFRC	Glass fiber reinforced composite
PMC	Polymer-matric composites
R10/10(20)	Resin mixed 20 minutes with 10% recyclate and 10% calcium carbonate
RC20(20)	Resin mixed 20 minutes with 20% calcium carbonate
RR20(3)	Resin mixed 3 minutes with 20% recyclate
RR20(20)	Resin mixed 20 minutes with 20% recyclate
RTM	Resin-transfer-molding
SD	Standard variation
SMC	Sheet-moulding-compound
UTS	Ultimate tensile stress

CHAPTER I - INTRODUCTION

Polymer-matrix composites (PMC) applications are being developed in many sectors every year, including: transportation, wind power, aerospace and infrastructures. Their unique characteristics, such as high strength, low weight and low need for maintenance make them attractive for an ever-extending range of technological needs. [Yang et al., 2012] [Pickering, 2006] [Rybicka et al., 2016] [Larsen, 2009] [Oliveux et al., 2015] [Job, 2014]

That increase brings new environmental concerns linked to the needs for natural resources as well as the management of wastes, should they be production wastes or end-of-life (EOL) products. Due to the absence of a large-scale recycling process, both are mostly either disposed in landfill sites, shortening its lifespan, or incinerated. [Yang et al., 2012] [Larsen, 2009] [Oliveux et al., 2015] The latter option can leave as much as 60% of the material behind as ash, depending on the organic content of the waste, which can be a pollutant. It is then either buried or used as substitute in concrete. [Larsen, 2009]

The need for economically viable recycling options is growing, but composite materials present specific recycling challenges due to their heterogeneous nature. Thermoset composites prove to be particularly hard to work with, as numerous authors underlined [Yang et al., 2012] [Pickering, 2006] [Rybicka et al., 2016] [Oliveux et al., 2015] [Job, 2014] [Palmer et al., 2009]. This is due to the cross-linked nature of thermosetting polymers, which cannot be remelted. [Pickering, 2006] They are estimated to represent two thirds of the PMCs worldwide, while glass fibers are preferred to the other types of reinforcement over 90% of the time. [Yang et al., 2012]

This paper is a research conducted by the University of Sherbrooke in collaboration with Excellence Composites Inc, a Canadian manufacture located in Quebec, Victoriaville, member of the *Regroupement des Industries des Composites du Québec*. It started after the company decided to reduce its environmental footprint as well as the disposal costs of its production

polymerized wastes, which summed forty thousand dollars in 2015. Their intent was to recycle their production waste in-house into a replacement filler through a mechanical recycling process.

The province of Quebec houses nearly a third of Canada's composites manufactures. About 75% of the manufacturers there employ fewer than 50 workers, which summed seven thousand in 2005. [PlastiCompétences, 2005] Excellence Composites is bigger than average with around 60 employees. They make various non-structural pieces, mostly through a light resin-transfer-molding (RTM) process using double-layered injection mats. Some items, like pools, are manufactured through manual laminating. The matrix is a polyester resin, and the filler (calcium carbonate) is incorporated at 20% volume (vol.%) maximum. The amount of scrap sums about 120,000 kilograms yearly and can be gathered without contamination within the factory.

Some companies have already worked on such a topic, but none through RTM, and mostly on bulk molding compounds (BMC) and sheet molding compounds (SMC). Many research projects have focused on materials easier to gather than small manufactures production wastes, and more are expected to come. For example, the Minister of Transportation of Canada recently announced a budget of 1.3 million \$ allocated to future researches on recycling the country's decaying boats thermoset parts. [Lauzon et Durette, 2018]

This research project focuses on finding a solution for a small-scale business, because the total impact of small and medium manufactures on landfills, although harder to count, cannot be overviewed. Individually, the volumes to be treated are limited and cannot feed a large-scale operation like a concrete plant. Plus, the composition of the PMCs varies a lot between plants, which need adaptable options. Their waste needs to be grinded more efficiently for a lower price than what is available on the market right now, and the resulting powders need to present characteristics allowing them to be successfully incorporated in common

manufacturing processes other than BMC, SMC or thermoplastic matrixes. But even with those criteria met, the savings are not high. For this reason, in situ projects are an interesting option to develop. Indeed, they don't involve any transportation costs. The present report aims to advance the knowledge on such operations by exploring a new grinding technique as well as characterizing and testing various ratios of recyclate in a polyester matrix meant to be injected. As the University of Sherbrooke already conducted internally a successful closed loop recycling system research within a local manufacture doing RTM, these results will be included and discussed as well.

The main objective is to determine the best mixing parameters to preserve a maximum of the mechanical properties and not affect the injection equipment. Specific objectives include: to characterize the company's waste before and after grinding, to mix the grinded waste into a virgin matrix at different ratios and mixing time and compare the properties of the resulting samples.

Since mechanical grinding is the most accessible method technologically and financially for glass fiber reinforced composites (GFRCs), it was the chosen one for this project. The local industrial waste collector is participating by lending a grinder prototype, which is presented in chapter 3.2. Financially speaking, because calcium carbonate is very cheap, balancing the recycling costs will almost have to rely solely on lowering the disposal costs. The grinder's capability to provide a small granulometry will thus have a big impact on profitability. Finally, the process must be simple and easily manageable by the employees.

The report is structured as follows: theory and hypotheses are detailed in Chapter II, followed by a description of the materials, instruments and methods in Chapter III. Results are exposed in Chapter IV and discussed in Chapter V. The paper concludes in Chapter VI.

CHAPTER II - THEORY

Within the literature, three major categories of recycling processes come up: mechanical, thermal and chemical. [Pickering, 2006] [Skřifvars, 2014] [Asmatulu et al., 2013] The first one involves grinding the waste and subdividing the powders in granulometry classes to reuse it in various ways. The grinding and separating parameters have a huge effect on the powders' homogeneity and quality. [Pickering, 2006] [Oliveux et al., 2015] The grinding itself can also prove to be energy consuming when it comes to glass fibers, because of their hardness. [Yang et al., 2012] [Larsen, 2009] Plus, the grinder must be regularly maintained because of abrasion concerns. [Pickering, 2006] The second category, thermal recycling, basically consists of recovering the reinforcement by burning the matrix. Some thermal energy is also recovered. However, the quality of the fibers degrades to various degrees. [Yang et al., 2012] [Pickering, 2006] [Oliveux et al., 2015] Sometimes, the composites are burned on the sole purpose of recovering energy from the organic proportion, while the remaining matter is landfilled. [Bream et Hornsby, 2001a] The third option, chemical recycling, uses solvents to chemically remove the matrix from the fibers. It is the most expensive method and generates hazardous wastes. [Yang et al., 2012] [Pickering, 2006] [Oliveux et al., 2015] Extensive reviews of these methods, recycling systems and markets' status were described by Yang and al. (2012). Oliveux and al. (2015) gave a complete review of techniques to recycle PMC, while Pickering (2006) as well as Job (2014) focused on thermoset composites and their future commercial recycling opportunities. Rybicka and al. (2016) analyzed 56 research projects and found that mechanical recycling technologies were more mature for GFRs, while pyrolysis was more suitable for carbon reinforced composites.

Commercially wise, the main obstacle to recycling composites is the lack of market for recycled reinforcements, which often present a lower quality than virgin materials. The costs involved in the recycling process further affect their economic attractiveness, especially when it comes to fiber glass. [Yang et al., 2012] [Rybicka et al., 2016] [Oliveux et al., 2015] [Job, 2014] Additionally, the absence of criteria for the recyclates undermines the potential clients' trust

in it. Establishing such criteria would be fastidious; GFRCs composition varies from piece to piece, depending on their specific use, [Skrifvars, 2014] and contamination can occur during the products' life. Consequently, the incoming material must be sorted after being collected. [Pickering, 2006] Plus, the volumes being collected vary in accordance with the availability of EOL items and the efficiency of the collecting; while the rounding up of EOL vehicles and aircrafts is set in place, that of consumer goods and windmills is not. [Yang et al., 2012]

Up until now, the research about recycling PMCs have mainly focused on fibers with a high economic value, such as carbon fibers [Yang et al., 2012] [Rybicka et al., 2016], although they only represent 1.5 in weight % (wt.%) of the world composites production¹. [Oliveux et al., 2015] It resulted in the recycled carbon fibers being available on the market today. The biggest share of the global composites market is occupied by thermoset GFRC, but so far, no recycling process has been able to offer recycled glass fibers with the same characteristics as virgin glass fibers at a comparable price. The same goes for recovery as fillers, the virgin ones being very cheap. Furthermore, although small amounts of recycled glass fibers can replace virgin ones in new thermoset products, the restricted volume usable makes both chemical and thermal recycling process non-viable economically. This explains why in the literature, mechanical processes (mostly grinding) is preferred when it comes to thermoset GFRCs. [Rybicka et al., 2016] [Oliveux et al., 2015] [Bream et Hornsby, 2001a] After grinding, the recyclates are separated in different granulometry classes. Typically, the coarser ones are fibers-rich, and the finer ones are resin-rich. [Pickering, 2006] [Oliveux et al., 2015] [Silva et al., 2011] The fibrous fractions seemed to work better when incorporated in a thermoplastic matrix [Kouparistsas et al., 2002] where it could even be used for its reinforcing properties, but proved difficult to use as filler in thermoset. [Oliveux et al., 2015] [Bream et Hornsby, 2001a] It appeared that the bigger particles bonded badly with the new resin and raised concentrated stress within the composites. [Pickering, 2006] [Bream et Hornsby, 2001a] [Rosa et al., 2005] Furthermore, it sometimes caused the quality of the surface finish to decline. [Oliveux et al., 2015] Pickering

¹ Plus, 98 wt.% of the recycled composites are GFRCs. [Gutiérrez et Bono, 2013]

and al. (2006) resume some alternative researches that have been led on recycling these coarse fractions, notably on using it as an alternative to woodchip. As for the fine fractions, it was more often tested as a replacement filler or incinerated for energy recovery. Yang et al., 2012] [Pickering, 2006] [Rybicka et al., 2016] [Oliveux et al., 2015] [Silva et al., 2011] As a replacement filler, it often caused a drop of the mechanical properties [Pickering, 2006] [Silva et al., 2011]. Having a lower density than calcium carbonate (CaCO_3), the most common filler used in GFRCs, the fine recyclate could lower the weight of the pieces manufactured. [Pickering, 2006]

Pertuisel & al. from the University of Sherbrooke recently partnered with the Quebec company René Composite Inc to attain a similar objective than Excellence, which is recycling its production wastes. The waste composition was 37% glass fiber, 33% polyester resin and 30% calcium carbonate by weight. The research lead to the replacement of filler by $\leq 50 \mu\text{m}$ recyclate powder in pieces successfully moulded through a light resin-transfer-moulding (RTM) process. Mechanical tests on them revealed that when calcium carbonate was completely replaced by recyclate, a 30% increase of the ultimate tensile stress (UTS) was obtained in traction, and 24% in flexion. He explained the phenomenon by the addition of short fibers to the composite. Furthermore, the recycling costs were fully balanced by the savings on disposal (80%) and the purchase reduction of CaCO_3 (25%). However, the costs associated with labor and energy for an eventual oven were not included in their financial evaluation.

CHAPTER III – METHOD AND MATERIALS

The manufacture uses a RTM process with a polyester resin mixed with 1.5% methyl ethyl ketone peroxide as free radical initiator agent and 20 vol.% of CaCO_3 as filler. The resin and filler are left mixing for an average of 20 minutes before being injected. Unwanted flanges and parts containing a very wide proportion range of fibers are cut off after unmolding. These scraps were the ones being recycled in this project.

3.1 Wastes' characterization

3.1.1 Fiber content

The fiber content was obtained through pyrolysis at 800 °C during 24 hours of four fibrous samples; the high temperature selected ensured even the calcium carbonate would be decomposed.

3.1.2 Cure ratio

The styrene allowing the curing reaction within the unsaturated polyester matrix has a low flashpoint (31 °C), which poses an explosion risk during grinding if the composite is not cured enough. More precisely, an explosion could occur if a volume concentration of nearly 2% styrene is attained in the air, and if the mechanical impacts raise the temperature above 31 °C. Some grinders use silex balls, which may even generate sparks. Fewer free styrene molecules as possible must thus be trapped in the material prior to grinding.

The evolution of the cure ratio was evaluated 2, 5, 7 and 14 days after a non-fibrous piece was made. The samples chipped were sealed into aluminum pans within a Perkin Elmer DSC 6000 differential scanning calorimeter (DSC) under nitrogen atmosphere. The heating rate was 5 °Celsius/minute from 0° to 250 °C. The reference curing curve was obtained through a first run on a sample of pure resin with 1.5% methyl ethyl ketone peroxide. The filler content of the samples (20%) was considered in the formula below:

$$\% \text{ uncured} = \left(\frac{\Delta H_n}{\Delta H_R} \right) * 100$$

ΔH_n = Residual enthalpy of polymerization of resin in sample "n" in J/0.8g

ΔH_R = Enthalpy of polymerization of sample of pure resin in J/g

3.2 Grinding and separating process

The disposal and recycling company taking care of Excellence Composites' non-hazardous wastes has a grinder prototype that was relied on for this project. If it proved efficient, Excellence would use them to pre-treat their waste before recycling them. The grinder, illustrated in figure 1, functioned with rotating transmission chains. A representative set of waste (both fibered and not fibered pieces) was put in for 10 minutes.



Fig. 5 Prototype grinder's picture

The resulting powder was then screened in a vibrating tower of 8 dry sieves with decreasing sizes ranging from $<80 \mu\text{m}$ to $>5 \text{ mm}$ for 15 minutes. After separation, the mass of recyclates were weighted separately. It was assumed that longer fibers, due to their shape, would go through smaller sieves. A second round of screening, following the same methodology, was then performed on another batch to divide the recyclate under $600 \mu\text{m}$ in five smaller granulometry classes. These samples were intended to be used during the content analysis to generate more detailed information.

3.3 Recyclate powders characterization

3.3.1 Optical microscopy

The powders were observed through an optical microscope Nikon Optiphot equipped with a camera Motic moticam580 and the software Motic Plus 3.0. The surface of the recycled fibers was compared to that of virgin fibers, and the size of the particles from all granulometry classes was measured.

3.3.2 Laser granulometry

Samples from three granulometry classes lower than 300 μm were analyzed by a Coulter TM LS230 laser granulometer to measure the particles' radius. The equipment did not allow a higher granulometry in, mainly because the fibers tended to gather in un-processable bundles.

3.3.3 Recyclate content

The mass concentration of the elements within samples from the granulometry classes bellow 2.8 mm were analyzed through X-ray fluorescence spectrometry (XRF) using a X-fluxer X-300 from Catanax with an Axios Advanced from PANalytical.

The content of samples below 600 μm was also measured through thermogravimetric analysis (TGA) in a nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}$ per minute until 800 $^{\circ}\text{C}$. The calcium carbonate content was calculated using the equation below, where M is mass.

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{\% \text{CO}_2}{M_{\text{CO}_2}} * M_{\text{CaCO}_3}$$

3.4 Viscosity of polymer systems containing recyclate

Pure resin was mixed during 3 or 20 minutes with different ratios of recyclate below 315 μm and/or CaCO_3 before being heated at 25 $^{\circ}\text{C}$. The granulometry of the recyclate was selected in accordance with the industrial pumps' capability. The viscosity was then measured on three

samples each time with a Brookfield DV-II + viscometer and its LV2 spindle at 30 RPM, knowing that the injection pumps at Excellence Composites can pump a maximum viscosity of 250 centipoises (cPs). The mixes are described in table 1.

Table 1 Experimental polymer system mixes

Acronym	Mix's content	Mixing time (minutes)
RP	Pure resin	-
RC20(20)	20 vol.% CaCO ₃	20
R10/10(20)	10 vol.% CaCO ₃ + 10 vol.% recyclate	20
RR20(3)	20 vol.% recyclate	3
RR20(20)	20 vol.% recyclate	20

RC20(20) represents the actual mix in the manufacture. The following ones are intended to illustrate the impact of a higher recyclate ratio as well as a varying mixing time on the viscosity.

To determine the right amount of CaCO₃ and recyclate to mix, their density was found by mixing a sample of a known weight in a known amount of water and then measure the volume difference.

3.5 Mechanical properties analysis

Tensile, flexural and impact tests were performed on coupons made with the mixes described in section 3.4. They were poured in Teflon molds whose dimensions were in accordance with the specifications of the following standards: ASTM D638, ASTM D790 and ASTM D256, respectively. For ASTM D638, Type I specimens were preferred, test speed was 5 mm/min and preload 0.1 MPa. For ASTM D790, procedure A was selected, with a test speed of 1% per minute and 0.5 N preload. Finally, method C was used in ASTM D256, because the samples were not fibrous and consequently, the energy released at rupture was very low. For the same reason, no notch was made. For tensile and flexural tests, more than five coupons were successfully tested. For impact resistance test, ten specimens of each category were successfully broken. The tensile and flexural tests were performed on a Zwick/Roell z050 testing machine equipped with a 30 kN load cell and a Zwick multiXtens Extensometer to

measure the specimen elongation during tensile tests. The impact test was performed on an Instron/Ceast 9050 equipped with a one joule pendulum.

During the making of the first coupons, the filler and the recyclate tended to settle in before the curing. Therefore, 1 vol.% of a polyacrylate-based dispersing additive was added to the compound at the beginning of the mixing time. It proved efficient in maintaining all solid particles well dispersed during polymerization. It was assumed that the fibers incorporated through the recyclate did not have a specific orientation.

3.6 Interface analysis

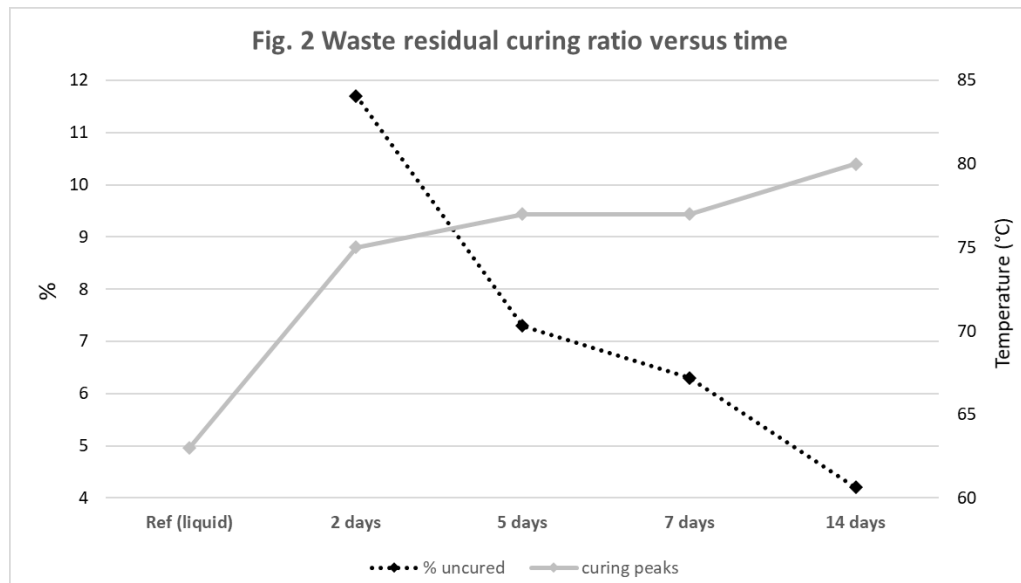
The ruptured surface of R10/10(20), RR20(3) and RR20(20) coupons tested for impact was observed through scanning electron microscope (SEM) to determine the quality of the interface between the fibers and the matrix, and if it could be correlated with the mixing times. The equipment was a Hitachi S-4700. The secondary electron mode was used at 5 kV.

CHAPTER IV – RESULTS

4.1 Original waste

The fiber content varied from 14% to 40% between samples, though they were selected as a representative set of fibrous waste. This variation is representative of the type of waste generated by Excellence, because the content of fiber is reduced where the pieces have to be cut.

The uncured ratio versus time after manufacturing is shown in figure 2. The curing peaks are also displayed. The curing ratio is 88.3% after two days. The three days after show the highest curing rate, bringing a 4.4% increase. After 14 days, the curing ratio reaches 95.6%. The curing peaks grow accordingly with the curing ratio, as the last polymer chains crosslink. It is because the liaisons who require less energy occur first.



4.2 Recyclate granulometry

The granulometry classes obtained after grinding and sieving are reported in table 2.

Table 2 Granulometry distribution of recyclate

Granulometry classes	Wt.%
< 80 mm	8.2
80 – 160 μm	10.4
160 – 315 μm	14.6
315 – 630 μm	21.9
630 μm - 1.25 mm	18.8
1.25 - 2.5 mm	9.3
2.5 – 5 mm	8.7
> 5mm	8.1
Total	100

Visual inspection revealed the presence of particles in class 315-630 μm that may have been small enough to pass down to the next sieve. Also, classes between 160 μm and 630 μm showed bundles of fibers aggregating together. Figure 3 a) shows class 315-630 μm where such matters are observable. Higher than 630 μm , the fiber content was visibly higher, and the fibers were longer. Figure 3 b) shows class 630 μm – 1.25 mm, where longer fibers are clearly visible. Class 1.25 mm – 2.5 mm contained mostly long fibers covered with polymerized residues (fig 3 c), while class 2.5 mm – 5 mm and > 5 mm constituted of unbroken chunks (fig. 3 d).



Fig. 6 Recyclate granulometry pictures
a) Recyclate 315-630 μm showing bundles

- b) Recyclate 630 μm – 1.25 mm showing longer fibers**
- c) Recyclate 1.25 mm – 2.5 mm**
- d) Recyclate > 5 mm**

Inspection and measures with optical microscopy revealed the presence of many particles bigger than the sieve they went through. Particles as big as 348 by 314 μm were found in the recyclate filtered in a < 106 μm sieve, as well as fibers of 800 μm and up. The same went for granulometry classes 106-212 μm and 212-300 μm . As for the fibers, they were covered with polymerized residues (see figure 4).

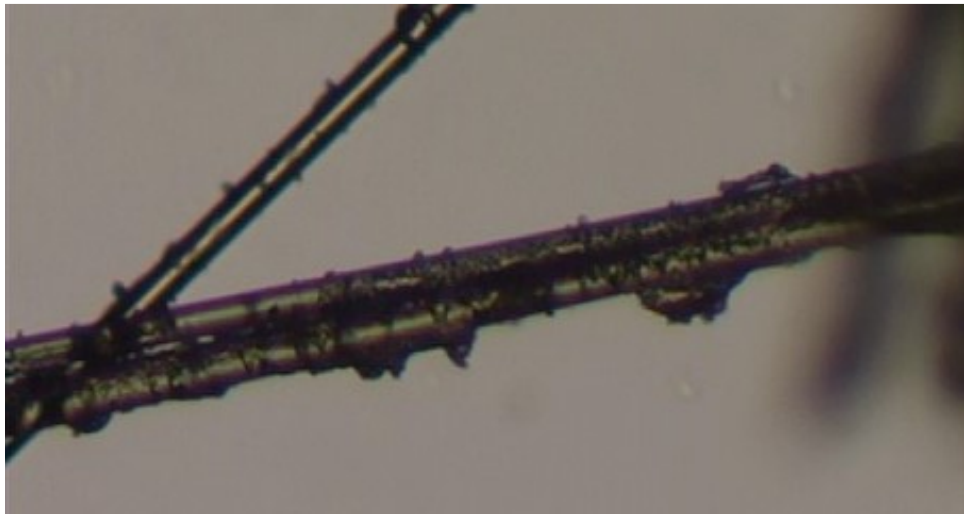
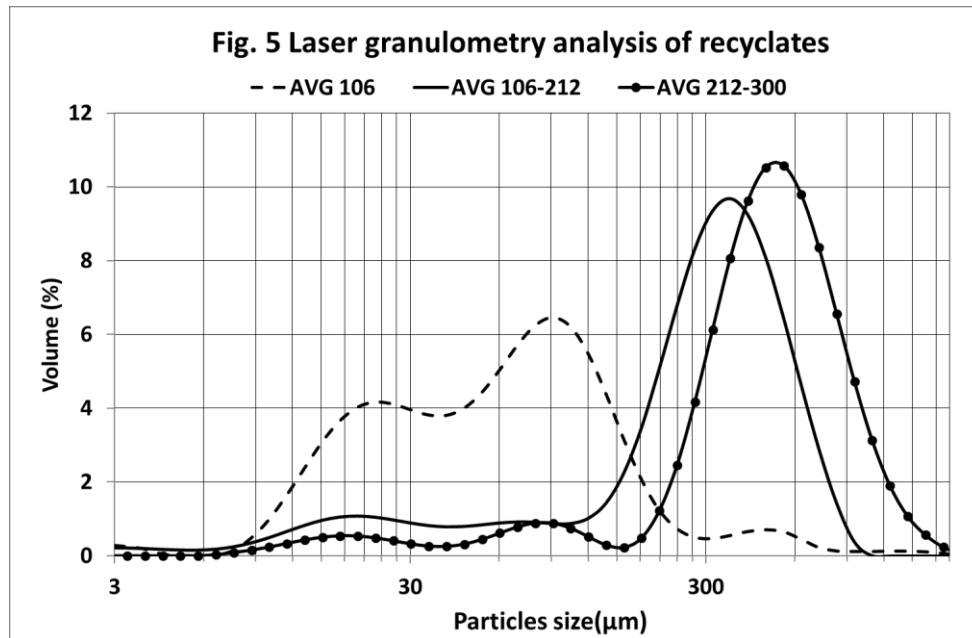


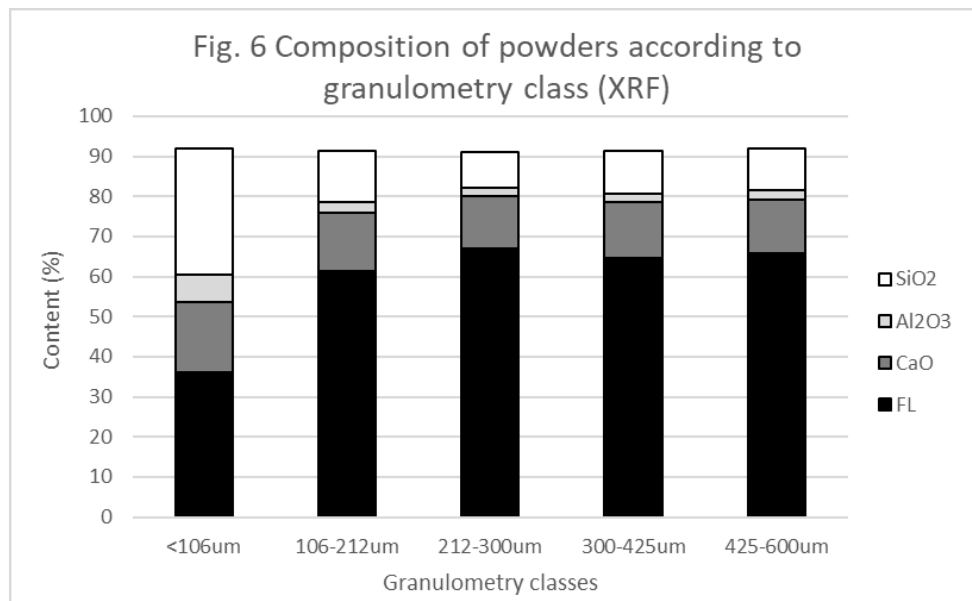
Fig. 7 Optical micrographs of recycled fibers

The results from the laser granulometry analysis of classes > 106, 106-212 and 212-300 μm is reported in figure 5. Each class (> 106, 106-212 and 212-300 μm) is represented by a curve of the average of ten samples. The finer fraction has two peaks: one near 10 μm and the second around 50 μm . Some particles (maybe fibers) as big as 350 μm are present. Most of the particles from the middle fraction are around its one distinctive peak at about 325 μm , although nearly 16% are found below 60 μm . The coarser fraction also has only one peak, it is between 350 μm and 400 μm .

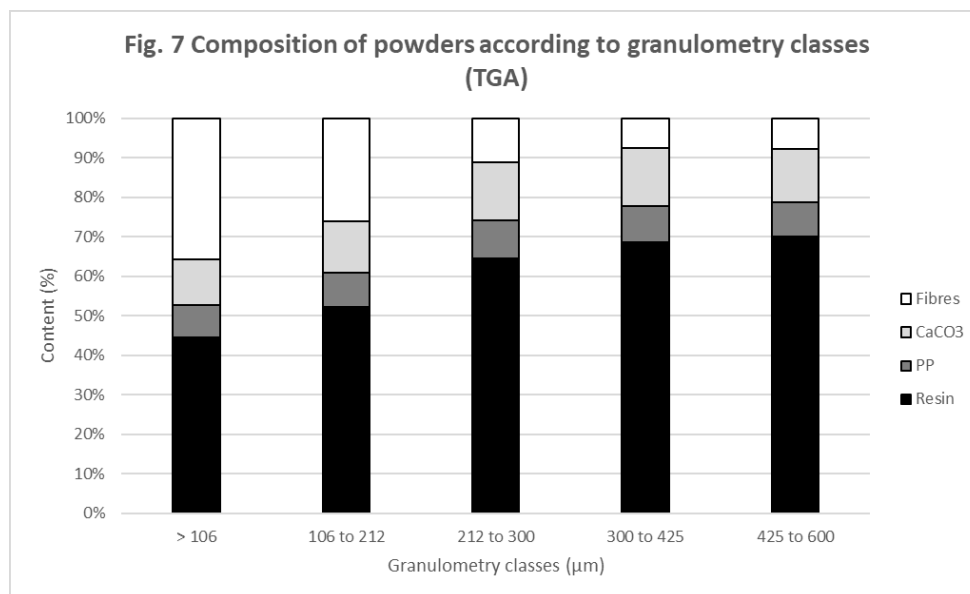


4.3 Recyclate content

Results from XRF analysis are reported in figure 6. Silica and alumina are associated with glass. The bars do not reach 100% because flux and trace element are not recorded. In the legend, FL stands for fire loss, which is mainly associated with the organic portion.



Results from TGA analysis on classes under 600 μm are reported in figure 7.



4.4 Viscosity

The average viscosity of each mix is reported in table 3.

Table 3 Average viscosity of polymer systems

Mixes		Mixing time (min)	Viscosity (cP)
RP	Pure resin	-	20.3
RC20(20)	20 vol.% CaCO ₃	20	30.6
R10/10(20)	10 vol.% CaCO ₃ + 10 vol.% recyclate	20	35.1
RR20(3)	20 vol.% recyclate	3	44.2
RR20(20)	20 vol.% recyclate	20	45.4

4.5 Mechanical properties

4.5.1 Tensile ASTM D638

Key information's from tensile tests are reported in table 4. UTS stands for ultimate tensile stress, and SD for standard deviation in percentage.

Table 4 Tensile test results

Specimen	Flexural modulus (MPa)	SD	S _M (MPa)	SD	Max strain (%)	SD
RP	2.4	14.6	65.7	14.1	2.5	22.9
RC20(20)	3.2	18.0	48.4	7.1	1.5	12.4
R10/10(20)	2.1	11.7	49.7	10.9	2.5	8.3
RR20(3)	2.0	10.5	47.9	7.0	2.5	7.0
RR20(20)	3.5	6.0	57.3	11.0	1.6	11.2

The presence of filler, should it be calcium carbonate or recycle, stiffens the matrix and lowers its capability to elongate. A higher content of recycle seems to increase toughness more than CaCO_3 , but only when it is mixed for 20 minutes. R10/10(20) and RR20(20) Young modulus and UTS are similar. RR20(3) shows a very high standard deviation for Young modulus, which may indicate a heterogeneous compound or a highly variable quality of the interface between the matrix and the fibers. The max strain was higher for RP because it is the only category where some samples underwent plastic deformation; others presented an elastic behavior.

4.5.2 Flexural ASTM D790

Key information's from flexural tests are reported in table 5. S_M stands for flexural strength, and SD for standard deviation in percentage.

Table 5 Flexural test results

Specimen	Flexural modulus (MPa)	SD	S_M (MPa)	SD	Max strain (%)	SD
RP	2.4	14.6	65.7	14.1	2.5	22.9
RC20(20)	3.2	18.0	48.4	7.1	1.5	12.4
R10/10(20)	2.1	11.7	49.7	10.9	2.5	8.3
RR20(3)	2.0	10.5	47.9	7.0	2.5	7.0
RR20(20)	3.5	6.0	57.3	11.0	1.6	11.2

Recycle as filler seems to lower the flexural resistance, although both calcium carbonate and recycle have lowered the flexural strength of the matrix. RR20(20) has a flexural modulus over 50% higher than RR20(3)'s, suggesting that a longer mixing time increases the flexural toughness when only recycle is used as filler. No plastic deformation was observed.

4.5.3 Impact resistance ASTM D256

The Impact test provided impact resistance values in joule/meter for each mix. The average value of the impact resistance of each mix was compared with the average value of the reference group RP. Table 6 displays the difference (Δ) in percentage. SD stands for standard deviation.

Table 6 Impact resistance test results

	Impact resistance			
	RC20(20)	R10/10(20)	RR20(3)	RR20(20)
%Δ with RP	5,49	-2,08	17,17	-31,43
% SD	27,15	19,34	59,79	28,66

When mixed for 20 minutes, the recycle significantly decreased the impact resistance of the pure resin. The SD is very high in each case, which can be explained by the very low original values (as low as 22,12 J/m) of the non-fibered specimens. It is particularly high in RR20(3)'s case, which may suggest that a shorter mixing time makes up samples with a variable quality of interface with its recycled content. The standard variation of RC20(20) is somewhat very high, although many tests were conducted on this specific group because the results were so dispersed.

4.6 Interface analysis

Figures 8, 9 and 10 display SEM pictures of the interface between the fibers and the matrix of coupons broken by impact of R10/10(20), RR20(3) and RR20(20) samples, respectively.

Fig. 8 Interface between fibers and matrix within R10/10(20)

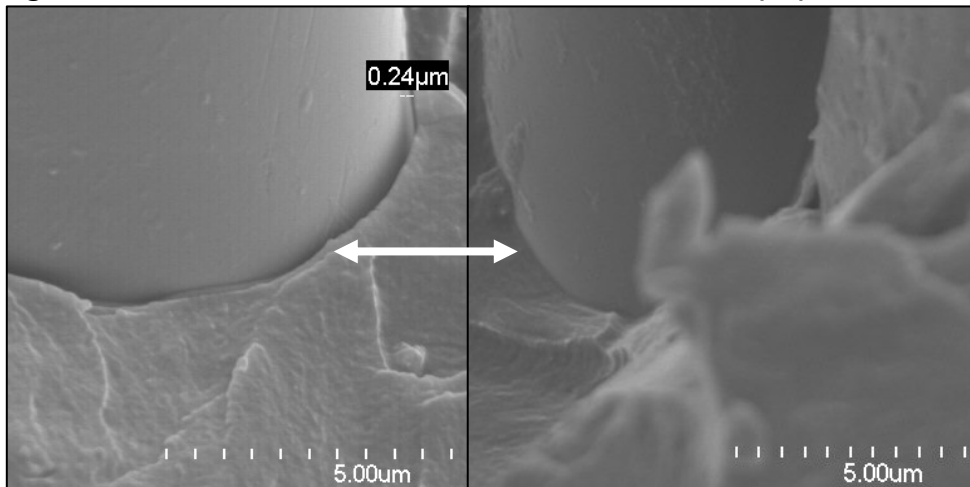


Fig. 9 Interface between fibers and matrix within RR20(3)

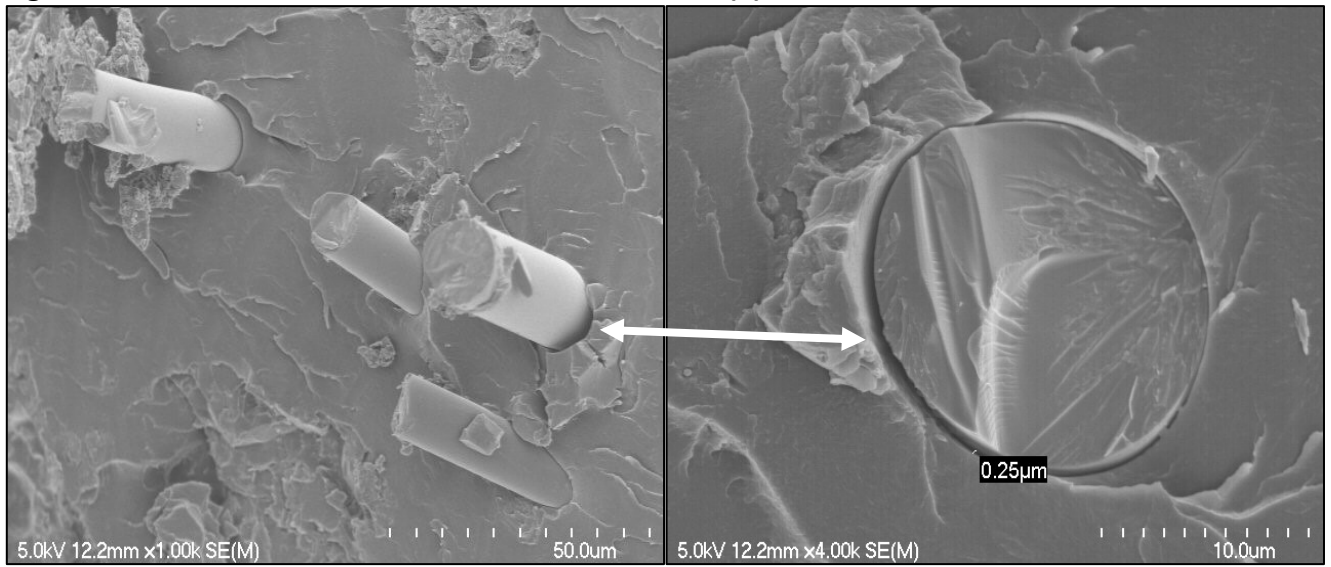
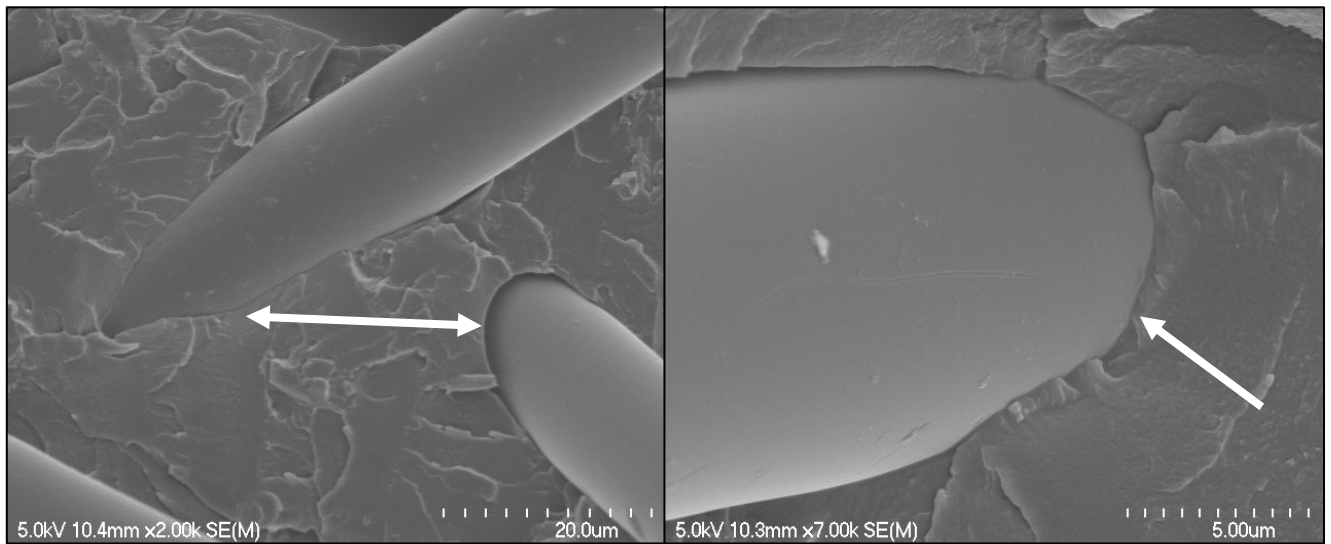


Fig. 10 interface between fibers and matrix within RR20(20)



Thorough observation revealed a majority of good interfaces in R10/10(20). In RR20(3), almost all of the fibers observed had some space between them and the matrix. As for RR20(20), a bigger proportion of good interfaces was found, but the difference with RR20(3) was not significant. Observation through SEM thus did not reveal a clear difference between the samples interface quality. This suggests that if mixing longer has a positive effect on the fiber's capability to adhere to the matrix, it is not significant.

CHAPTER V – DISCUSSION

Excellence Composites generates production wastes, whose cure ratio versus time was evaluated. The wastes were then grinded into powder and chunks that were separated according to their granulometry. These fractions were characterized through microscopy, TGA, XRF and laser granulometry. Coupons containing various ratios of carbonate calcium and recyclate below 315 μm were made for mechanical, tensile and impact testing. Finally, the interface between the recycled fibers and the new matrix was observed through SEM on the surfaces broken by the impact test.

The TGA and XRF analysis were coherent with each other: between 0 and 600 μm , the smaller classes contain more fibers. It gradually decreases as the granulometry increases, replaced by a higher content in resin. This information is relevant in two areas: the organic content absorbs more resin than common fillers, thus increasing the viscosity [Palmer et al., 2009], while the fiber content can be used to calculate the total fiber content of a composite. Ovlaque and Pertuisel & al. also observed less fibers in their recycled powder under 630 μm ; fiber content went from 37% in the composite to 9%. These decreases are explained by the grinders' inability to efficiently break the fibers within the given time, although theirs was a 20 kilograms silex ball mill run during an hour and a half. However, for them, about 80 to 90% of the powders under 630 μm were particles smaller than 80 μm . In any case, the recyclate composition may vary in a large-scale operation due to the wide range of fiber content found within Excellence's production wastes.

The viscosity measures showed a correlation between the recyclate content and the thickness of the compound: the first increased the second. However, the mixing time did not seem to have any impact on it. Unlike Palmer and al. (2009a), who added recycled powder in new sheet SMC BMC, the viscosity was not so high as to cause production problems. In fact, it was well below the maximum viscosity allowed by the pump specs.

Many authors faced a drop in the mechanical properties when they increased the recycled content, [Pickering, 2006] [Palmer et al., 2009] [Bream et Hornsby, 2001a] while other researchers have been able to mix a ratio up to 25 wt.% without significative damages to the piece's mechanical characteristics. [Bream et Hornsby, 2001a] The drop was partially explained by a feeble bonding between the recyclate and the new resin, although Palmer and al. (2009a) showed that a longer mixing time can improve that bond and thus decrease the negative impacts on the mechanical properties. Here, tensile tests revealed an increased stiffness of the coupons with recyclate, and a longer mixing time both increased the UTS and decreased the standard variation for all parameters. The stiffness increase was more significant in the flexural test between RR20(3) and RR20(20), suggesting that the mixing time has a significative effect on the flexural modulus. It also improved the flexural strength. However, the observation of the fibers interface with the matrix after the impact test revealed that although R10/10(20) had primly good interfaces, the same was not true for RR20(20). Thus, a longer mixing time alone is not sufficient to guarantee good interfaces, at least when 100% of the filler is replaced. It is also possible that the impact itself shook the fibers and detached them from their surroundings. Further research should investigate the consequence of a longer mixing time on interfaces by observing them after a preparation of the samples instead of an impact break. Since the observation of the interfaces was not conclusive, the increase of the UTS as well as the modulus must be explained otherwise. The inclusion of rigid particles probably limited the polymer chains movements within the coupons, thus explaining the increased stiffness. Finally, the impact resistance test gave results similar to those of Silva and al. (2011), who also found a decrease in impact resistance when recyclate was incorporated.

It is the small proportion available for recycling (32.3% under 315 μm) that is the backbone obstacle for recycling. However, the grinding time was limited at 10 minutes for the test, which is short. The grinder prototype is promising, and further researched should be led to optimize the grinding step. A granulometry comparable to the one obtained by Pertuisel & al. would be desirable to ease the pumping by light RTM; 80% wt. of their recyclate was under 80 μm .

The cure ratio analysis revealed that if no curing treatment is performed on the wastes, styrene molecules will take too much time to react with the monomers. To prevent hazards, it would be necessary to either determine after how much time can the wastes be grinded without risks, or to set in place a forced curing step. Pierre Ovlaque and Jonathan Pertuisel & al., who both lead similar studies at University of Sherbrooke, chose to heat their samples at 200 °C for 2 hours before grinding, and Ovlaque validated the disappearance of the post polymerization peak with a DSC on samples heated for only 15 minutes.

The granulometry analysis showed a wide range of particle size. Their irregular shapes as well as the elongated fiber form are probably the cause of it, since the instrument can't differentiate the length of a fiber from the diameter of a large particle. Therefore, a simple sieving process cannot be relied on for an industrial use, under the penalty of endangering the pumps by blocking the exit. Pickering et al. (2006) underlined that separating processes such as air classifiers and cyclones gave better results; companies such as ERCOM combined both. [Palmer et al., 2009] This problem should easily be addressed by purchasing an adequate equipment.

The grinding and sieving of Excellence Composites' wastes issued powders whose granulometry and dispersion were not good enough to economically justify implementing a recycling process. Longer grinding times should be investigated as well as the adding of a finer grinding step. Furthermore, a review of the filtering processes should be made to select a more appropriate separation instrument. If a satisfactory granulometry is attained, Pertuisal & al. proved that it is possible to inject the powder in a light RTM process with no loss of tensile and flexural strength. Prior to further research, an economic evaluation including the energy costs related to curing, grinding and separating the recyclate should be included. On this topic, Shuaib and Mativenga (2016b) developed a methodology to evaluate the energy demand of grinding polyester GFRC on an industrial scale, including parameters such as feed rate, material removal rate and wastes' thickness.

As it is the local waste disposer who currently owns the grinder prototype, to centralize the recycling operation there and to include other local composite companies may prove profitable.

CHAPTER VI – CONCLUSION

Excellence Composites Inc wastes were characterized before and after grinding, then incorporated in a virgin matrix whose mechanic properties were analyzed. Results were compared with those of Pertuisel & al., whose work was similar and geographically close.

The powder granulometry was way too high to justify further research using this grinder, unless changing parameters such as grinding time can significantly improve the output. Furthermore, since production waste would be grinded on-site, a forced curing step seems inevitable to avoid hazards. The feasibility and energy demand of such a step should be measured and included in the financial analysis of this project's profitability. If those challenges are overcome, the next step would be to repeat the mechanical tests on manufactured pieces containing recyclate, the preliminary results for tensile and flexural properties being promising: the UTS and flexural strength of RR20(20) were equal or higher than RC20(20). Even Pertuisal & al., who successfully manufactured RTM pieces containing recyclate under 50 μm , found them to be reinforced compared to regular ones. However, the impact resistance being so negatively impacted suggest that the pieces either need to be destined to an impact-free use, or that this property needs to be improved otherwise.

CHAPITRE 5 - CONCLUSION

Excellence Composites a approché l'UdeS pour développer une méthode économique de recycler ses rebuts de production à l'interne. C'est le recyclage mécanique qui a été sélectionné. L'étudiante de maîtrise en charge du projet a commencé par approcher l'entreprise actuellement responsable de ramasser et de disposer de ces rebuts. Ils avaient mis au point un broyeur de chaînes rotatives, lequel a été utilisé pour réduire en poudre un échantillon représentatif des déchets. Les poudres ont ensuite été tamisées pour les séparer en fonction de leur granulométrie. La portion utilisable comme charge ($<315\text{ }\mu\text{m}$) était de 31,2 %. La dispersion de la taille des particules au sein des classes granulométriques les plus fines a été analysée en granulométrie laser, révélant que la majorité des particules ayant passé par un tamis étaient plus grosses que les mailles de celui-ci. Cela suggère que des fibres longues, dont le diamètre varie de 10 à 20 μm , contaminent les classes granulométriques fines. Le contenu des poudres a été analysé en TGA et XRF. Les deux méthodes révélèrent un plus grand taux de fibres dans la classe $<106\text{ }\mu\text{m}$ que dans les classes allant jusqu'à 600 μm . La viscosité des systèmes polymères contenant divers taux de recyclat $<315\text{ }\mu\text{m}$ a été mesurée. Bien que celle-ci augmente avec la quantité de recyclat incorporé, elle demeure bien en deçà des capacités des pompes à injection d'Excellence Composites. Finalement, les propriétés mécaniques en traction, en flexion et en impact ont été mesurées. La contrainte maximum en traction de tous les mélanges était inférieure à celle de la résine pure, à l'exception de la recette 20 % recyclat mélangé pendant 20 minutes. En flexion, aucun mélange n'affichait une contrainte maximale aussi élevée que celle de la résine pure, mais c'est RR20 (20) qui s'en rapprochait le plus, avec une perte de 13,6 %. Les résultats de résistance à l'impact sont erratiques et démontrent des pertes avec l'ajout de carbonate de calcium et de recyclat. Finalement, la surface des coupons brisés à l'impact a été observée en SEM afin d'évaluer la qualité des interfaces entre les fibres et la matrice. La différence entre les mélanges contenant 20 % de recyclat mélangé à 20 et 3 minutes n'était pas significative.

Le projet a été partiellement financé par le Programme d'aide à la recherche industrielle du Conseil national de recherches Canada (PARI-CNRC). Une étudiante à la maîtrise en génie civil de l'UdeS, Laura Horth-Lepage, a mené les recherches sous la direction de Pr Mathieu Robert. Excellence Composites a fourni les rebuts polymérisés, plusieurs matériaux et produits, ainsi que l'expertise de ses employés.

Pertuisel et al. (2014) ayant enregistré un grand succès auprès de René Composites, le projet chez Excellence Composites visait à caractériser davantage le processus ainsi qu'à en vérifier la répétabilité. La capacité ainsi que la promptitude du broyeur à générer des poudres à faible granulométrie ont prouvé être le nerf de la guerre. Les charges conventionnelles étant d'environ 40 μm , un recyclat de granulométrie semblable est souhaitable. Or, un broyage de 10 minutes avec le broyage à chaînes n'offrit que 8,2 % du total sous les 80 μm . Malheureusement, des événements survenus chez Gaudreau empêchèrent un second accès au broyeur durant la période que durait la recherche. Une optimisation des paramètres de broyage avec cet instrument serait donc à explorer. Le fait qu'ils ramassent déjà les rebuts qu'Excellence cherche à recycler demeure un facteur non négligeable en faveur d'un partenariat avec eux.

Lorsque les propriétés mécaniques étaient négativement impactées par l'ajout de recyclat, un temps de mélange plus long semble avoir diminué ces impacts. La prochaine étape consisterait à injecter le recyclat mélangé durant 20 minutes en RTM dans une pièce contenant des fibres de verre neuves. Cela permettrait d'évaluer si les fibres vierges balancent suffisamment les impacts du recyclat pour que celui-ci soit intégré sans que les propriétés de la pièce en souffrent.

Références

- Asmatulu, E. et Twomey, J. et Overcash, M. (2013). Recycling of fiber-reinforced composites and direct structural composite recycling concept. *Journal of Composite Materials*, volume 45, p. 593.
- Bd (2004). Composite Industry Faces Recycling Challenges. *AutoTechnologie*, volume 4, no. 6, p. 35-36.
- Beauson, J. et Madsen, B. et Toncelli, C. et Brondsted, P. et Bech, J. I. (2016). Recycling of shredded composites from wind turbine blades in new thermoset polymer composites, *Composites: Part A*, volume 90, pages 390-399.
- Bevis, M. J. et Bream, C. E. et Hornsby, P. R. et Tarverdi, K. et Williams, K. S. (1996). Proc. 20th Int. BPF Composites Congress, Hinckley, UK
- Bream, C. E. et Hornsby, P. R. (2000). Structure Development in Thermoset Recyclate-Filled Polypropylene Composites. *Polymer Composites*, volume 21, numéro 3, p. 417-436.
- Bream, C. E. et Hornsby, P. R. (2001a). Comminuted thermoset recyclate as a reinforcing filler for thermoplastics – Part 1 Characterisation of recyclate feedstocks. *Journal of materials science*, volume 36, p. 2965-2975.
- Bream, C. E. et Hornsby, P. R. (2001b). Comminuted thermoset recyclate as a reinforcing filler for thermoplastics - Part II Structure-property effects in polypropylene compositions. *Journal of Materials Science*, volume 36, numéro 12, p. 2977-2990.
- Conroy, A. et Halliwell, S. et Reynolds, T. (2006). Composite recycling in the construction industry. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, volume 37, p. 1216-1222.
- Crystic (2005). *Composites Handbook*. Scott Bader. http://www.scottbader.com/wp-content/uploads/3381_crystic-handbook-dec-05.pdf (page consultée le 28 novembre 2016).
- DeRosa, R. et Tefeyan, E. et Mayes, S. (2004). Expanding the use of recycled SMC in BMCs. Global plastics environmental conference 2004. Society of Plastics Engineers, p.371-383.
- DeRosa R. et Telfeyan, E. et Gaustad, G. et Mayes, S. (2005) Strength and Microscopic Investigation of Unsaturated Polyester BMC Reinforced with SMC-Recyclate. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, volume 18, numéro 4, p. 333-349.

- Goodship, V. (2010) *Management, recycling and reuse of waste composites*, 1^{ière} édition. Woodhead publishing Limited, CRC Press LLC, Floride, États-Unis, 613 p.
- Gutiérrez, E et Bono, F. (2013). Review of industrial manufacturing capacity for fibre-reinforced polymers as prospective structural components in Shipping Containers. European Commission.
<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/27470/1/lbna25719enn.pdf> (page consultée le 5 février 2018).
- Inoh, T. et Yokoi, T. et Sekiyama, K. et Kawamura, N. et Mishima, Y. (1994). SMC recycling technology. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, volume 7, numéro 1, p. 42-55.
- Job, S. (2010). Composite Recycling – Summary of recent research and development.
<https://compositesuk.co.uk/system/files/documents/Composite%20Recycling.pdf>
 (page consultée le 25 février 2018)
- Job, S. (2014). Recycling composites commercially. *Reinforced plastics*, volume 58, numéro 5, p. 32-38.
- Jutte, R. B. et Graham, W.D. (1991). Recycling SMC Scrap as a Reinforcement. *Society of Plastics Engineers, Inc.*, volume 47, numéro 5, p. inconnues.
- Kouparitsas, C. E. et Kartalis, C. N. et Varelidis, P. C. et Tsenoglou, C. J. et Papaspyrides, C. D. (2002). Recycling of fibrous fraction of reinforced thermoset composites. *Polymer Composites*, volume 23, numéro 4, p. 682-689.
- KPC (2006). Ashley plant gets grant for fiberglass recycling.
http://www.kpcnews.com/article_7a891e5e-a550-5904-92d2-437be51fcef5.html
 (page consultée le 2 juin 2018).
- Larsen, K. (2009). Recycling Wind turbine blades. *Renewable energy focus*, volume 9, numéro 7, p. 70-73.
- Lauzon, J. et Durette, I. (2018). Une collaboration IMAR & CDCQ : Programme des bateaux abandonnés de transports Canada. Centre de développement des composites du Québec (CDCQ) <http://www.cdcq.qc.ca/une-collaboration-imar-cdcq-programme-des-bateaux-abandonnes-de-transport-canada/> (page consultée le 24 Juillet 2018).
- McKechnie, D. et Wegman, T (2007). ECRC heads search for composites recycling solutions. *Reinforced plastics*, volume 51, numéro 7, p. 32-33.

- Oliveux, G. et Dandy, L. O. et Leeke, G. A. (2015). Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*, volume 72, p. 61-99.
- Osmani, M. (2012) Innovation in cleaner production through waste recycling in composites. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, volume 24, p. 6-15.
- Ovlaque, Pierre (2013) Études des possibilités de recyclage des composites thermodurcissables pour le génie civil (Rapport de stage). Université de Sherbrooke, faculté de génie, Sherbrooke, Canada, 35 p.
- Palmer, J. et Ghita, O. R. et Savage, L. et Evans, K. E. (2009a). Successful closed loop recycling of thermoset composites. *Composites Part A*, volume 40, p. 490-498.
- Palmer, J. et Ghita, O. R. et Savage, L. et Evans, K. E. (2009b). New automotive composites based on glass and carbon fibre recycle, *Proceeding of International Conference for Composite Materials (ICCM 17)*, Edinburgh, UK.
- Pertuisel, J. et Cousin, P. et Robert, M. (2014). Recycling of thermoset polymer composites: a working example (CAMX Conference Proceedings). Université de Sherbrooke, faculté de génie, Sherbrooke, Canada, 10 p.
- Pickering, S. J. et Kelly, R. M. et Kennerly, J. R. et Rudd, C. D. et Fenwick, N. J. (2000). A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. *Composites science and technology*, volume 60, numéro 4, p. 509-523.
- Pickering, S. J. (2006). Recycling technologies for thermoset composite materials – current status. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, volume 37, p.1206-1215.
- Pickering, S. (2013). Recycling and disposal of thermoset composites. In *Proceedings of the Workshop on Life Cycle Assessment (LCA) for Composites Gateway*, Dartington Hall, Devon, UK, 25 September.
- Plastic omnium (2013). Final Report Summary – EUROCOMP (Recycling Thermoset Composites of the SST). https://cordis.europa.eu/result/rcn/54152_en.html (page consultée le 6 février 2018).
- PlastiCompétences (2005) Descriptif de l'industrie des plastiques et des composites du Québec –
RAPPORT FINAL.
https://www.economie.gouv.qc.ca/fileadmin/contenu/publications/portraits_industriels/industrie_plastique_composites.pdf (page consultée le 25 mars 2018).

- Ribeiro M C S, Meira-Castro A C, Silva F G, Santos J, Meixedo J P, Fiuza A, Dinis M L, Alvim M R (2015) Re-use assessment of thermoset composite wastes as aggregate and filler replacement for concrete-polymer composite materials: A case study regarding GFRP pultrusion wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, volume 104, p. 417-426.
- Rybicka, J. et Tiwari, A. et Leeke, G. A. (2016). Technology readiness level assessment of composites recycling technologies. *Journal of Cleaner production*, volume 112, p. 1001-1012.
- Shuaib, N. A. et Mativenga, P. T. (2016a). Effect of process parameters on mechanical recycling of glass fibre thermoset composites. *CIRP Conference on Life Cycle Engineering*, volume 48, pages 134-139.
- Shuaib, N. A. et Mativenga, P. T. (2016b). Energy demand in mechanical recycling of glass fibre reinforced thermoset plastic composites. *Journal of Cleaner Production*, volume 120, p. 198-206.
- Silva, L.V. et Angrizani, C.C. et Souza, J.R. et Amico, S.C. et Medeiros, J.T.N. (2011). Use of Polyester/Glass-Fiber Residues as Fillers for Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, volume 124, pages 302-310.
- Skrifvars, M. (2014). Recycling of thermoset polymer composites. <http://docplayer.net/20893042-Recycling-of-thermoset-polymer-composites.html> (page consultée le 28 novembre 2016).
- Thomas, R. et Guild, F. J. et Adams, R. D. (2000). The Dynamic Properties of Recycled Thermoset Composites. *FRC 2000-Composites for the Millennium, Proceedings from the Eighth International Conference on Fibre Reinforced Composites*, 13-15 Septembre, Université de Newcastle Upon Tyne, UK, p. 549-556.
- Vallée de la plasturgie (2017). Statistiques et informations sectorielles. <https://www.valleplasturgie.com/statistiques-et-informations-sectorielles/> (page consultée le 2 juin 2018).
- Yang, Y. et Boom, R. et Irion, B. et van Heerden, D. J. et Kuiper, P. et Wit, H. (2012) Recycling of composites materials. *Chemical Engineering and Processing*, volume 51, numéro, p.53-68.

